

Universidade de Lisboa
Faculdade de Ciências
Departamento de Geologia



**ANÁLISE ELEMENTAR E ISOTÓPICA DE SEDIMENTOS
ESTUARINOS DO RIO ALCABRICHEL (TORRES VEDRAS)
E DA RIBEIRA DE BENSÁFRIM (LAGOS)**

Paulo Jorge Cesário Portela

Dissertação

Mestrado em Geologia do Ambiente, Risco Geológico e Ordenamento do
Território

Dissertação orientada pelo Doutor António Manuel Monge Soares
e co-orientada pela Prof. Doutora Maria da Conceição Pombo Freitas

Março de 2013

RESUMO

As composições elementar e isotópica dos sedimentos costeiros têm potencial para permitir a identificação das fontes de matéria orgânica preservada nesses sedimentos. A análise da evolução dos teores em carbono e azoto e respectiva razão C/N e das composições isotópicas em C e N ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) ao longo do registo sedimentar possibilita, em conjunto com outros *proxies* de carácter paleoecológico, palinológico ou sedimentológico, bem como tendo por base um enquadramento cronológico sólido, identificar variações na fonte predominante de material orgânico, estimar a influência fluvio-marinha a que um determinado estuário esteve sujeito ao longo do tempo e fazer corresponder o sinal obtido pela conjugação de todos estes indicadores com eventos paleoclimáticos e alterações no nível do mar.

Para este trabalho foram estudadas 3 sondagens, provenientes de 2 estuários da costa portuguesa. Do estuário do Rio Alcabrichel foram estudadas as sondagens AlcMac 3 (%TOC: [0.5 ; 5.0]; %TN: [0 ; 0.33]; C/N(%/%): [8.6 ; 22.7]; C/N(mol/mol): [10.0 ; 26.4]; $\delta^{13}\text{C}$: [-23.4‰ ; -27.0‰]; $\delta^{15}\text{N}$: [1.5‰ ; 6.9‰]) e CF2 (%TOC: [0.1 ; 1.9]; %TN: [0 ; 0.13]; C/N(%/%): [8.7 ; 18.5]; C/N(mol/mol): [10.2 ; 21.6]; $\delta^{13}\text{C}$: [-23.9‰ ; -27.8‰]). Do estuário da Ribeira de Bensafrim foi analisada a sondagem BF3 (%TOC: [0.1 ; 4.0]; %TN: [0 ; 0.52]; C/N(%/%): [5.2 ; 32.0]; C/N(mol/mol): [6.0 ; 37.0]; $\delta^{13}\text{C}$: [-19.0‰ ; -25.2‰]).

Com base na avaliação destes parâmetros, foram identificadas, para os três estuários, variações na fonte dominante de matéria orgânica, tendo-se observado, de um modo geral, uma evolução de um ambiente com influência fluvio-marinha equilibrada para um ambiente de maior influência terrestre. Foram identificados eventos cuja ocorrência ficou marcada no registo sedimentar, eventos esses que, com base em modelos de deposição construídos a partir das datações efectuadas, puderam ser ancorados em diferentes intervalos de tempo.

Palavras-Chave: estuários, sedimentos, isótopos, carbono, azoto, holocénico.

ABSTRACT

Elemental and isotopic compositions of coastal sediments have the potential to allow the identification of organic matter preserved in those sediments, as well as its sources. The study of the variation of carbon and nitrogen content, C/N ratio and isotopic compositions ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) throughout the sediment core, when correlated with other paleoecological, palynological or sedimentological proxies and with a robust chronological framework, helps to identify predominant organic matter source variations, to estimate fluvial-marine influences and to correlate this information with paleoclimatic events and sea level changes.

Three sediment cores, from 2 different estuaries of the Portuguese coast, were studied: cores AlcMac 3 (%TOC: [0.5 ; 5.0]; %TN: [0 ; 0.33]; C/N(%/%): [8.6 ; 22.7]; C/N(mol/mol): [10.0 ; 26.4]; $\delta^{13}\text{C}$: [-23.4‰ ; -27.0‰]; $\delta^{15}\text{N}$: [1.5‰ ; 6.9‰]) and CF2 (%TOC: [0.1 ; 1.9]; %TN: [0 ; 0.13]; C/N(%/%): [8.7 ; 18.5]; C/N(mol/mol): [10.2 ; 21.6]; $\delta^{13}\text{C}$: [-23.9‰ ; -27.8‰]) from Rio Alcabrichel estuary and core BF3 (%TOC: [0.1 ; 4.0]; %TN: [0 ; 0.52]; C/N(%/%): [5.2 ; 32.0]; C/N(mol/mol): [6.0 ; 37.0]; $\delta^{13}\text{C}$: [-19.0‰ ; -25.2‰]), from Ribeira de Bensafrim estuary.

Based on the evaluation of these proxies, it was possible to identify variations in the dominant organic matter source, in all the studied estuaries, from a balanced fluvio-marine influence to a more terrestrial dominated environment. It were also identified some events engraved in the sedimentary record, which were anchored at different time intervals, based on deposition models built with radiocarbon dating data.

Key-Words: estuaries, sediments, isotopes, carbon, nitrogen, Holocene.

AGRADECIMENTOS

A execução de todo o trabalho e a elaboração desta dissertação só foram possíveis graças ao contributo, profissional e pessoal, de várias pessoas, a quem devo os meus agradecimentos.

Desde logo, agradeço ao meu orientador do antigo Instituto Tecnológico e Nuclear, o Doutor António Manuel Monge Soares, por todos os conhecimentos e experiência que me transmitiu, pela amizade e respeito com que sempre me tratou e pela possibilidade de poder trabalhar no único Laboratório de Radiocarbono de Portugal. Também agradeço à minha orientadora do Departamento de Geologia da FCUL, a Doutora Maria da Conceição Pombo Freitas, por todo o apoio prestado desde o primeiro dia, que tornou muito mais fácil a presença de um “químico” entre “geólogos”, e por todos os conselhos e conhecimentos que me transmitiu.

Ao colega José Manuel de Matos Martins, por ter sido fundamental em todos os momentos deste trabalho, no esclarecimento de dúvidas “geológicas” e com quem partilhei muitas horas de trabalho experimental das quais surgiram outras tantas horas de formulação de teorias e hipóteses.

Os dados que servem de suporte ao estudo efectuado foram obtidos através do Projecto PTDC/CTE-GIX/104035/2008 “FMI 5000 – Environmental Changes: Fluvio-marine interactions over the last 5000 years”, financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia. Por esse motivo, tenho também de agradecer a toda a equipa FMI 5000, em especial à Professora Ana Ramos Pereira, pela coordenação e cooperação dos vários grupos envolvidos.

A todos os colegas do ITN e a todos os colegas do Mestrado GARGOT, com quem partilhei frustrações e alegrias, por todo o apoio e amizade.

Por último, agradeço à minha família, por todo o apoio e motivação na perseguição de novas metas.

“You honor me greatly and beyond my ability as an individual but in doing so you honor my colleagues also who made possible the results you have cited.” - Willard Libby

ÍNDICE

RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
AGRADECIMENTOS.....	v
Índice de Figuras	viii
Índice de Tabelas.....	ix
Índice de Anexos.....	x
1. FUNDAMENTO TEÓRICO	1
1.1. Razão Isotópica	1
1.2. Análise Elementar e Isotópica.....	2
2. ÁREAS DE ESTUDO	9
2.1. Estuário do Rio Alcabrichel	10
2.2. Estuário da Ribeira de Bensafrim.....	12
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	15
3.1. Amostragem	15
3.2. Pré-Tratamento.....	17
3.3. Análise Elementar e Isotópica	19
3.3.1. Padrões Primários e Secundários	21
3.3.2. Optimização do método	22
3.3.3. Determinação dos Teores em Carbono e Azoto.....	24
3.3.4. Determinação das Razões Isotópicas.....	25
4. RESULTADOS	27
4.1. Sondagem AlcMac 3	27
4.2. Sondagem CF 2	31
4.3. Sondagem BF 3	35
5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	39
5.1. Sondagem AlcMac 3	39
5.2. Sondagem CF 2	54
5.3. Sondagem BF 3	64
5.4. Considerações Finais.....	72
6. CONCLUSÕES FINAIS	75
7. BIBLIOGRAFIA.....	79
ANEXO A	83
ANEXO B	89

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Fig. 1 Intervalos típicos de $\delta^{13}\text{C}$ e C/N (%/%) para diferentes fontes de matéria orgânica em ambientes costeiros (adaptada de Lamb <i>et al.</i> , 2006).....	4
Fig. 2 Intervalos típicos de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ para diferentes ambientes (adaptada de Castro <i>et al.</i> , 2010).	6
Fig. 3 Localização dos estuários estudados.....	9
Fig. 4 Modelo digital de terreno de parte da bacia do Rio Alcabrichel, com indicação dos locais de amostragem (Fonte: Projecto FMI 5000).....	11
Fig. 5 Geologia da bacia do Rio Alcabrichel (Fonte: Projecto FMI 5000).....	11
Fig. 6 Modelo digital de terreno da bacia da Ribeira de Bensafrim, com indicação do local de amostragem (Fonte: Projecto FMI 5000).....	12
Fig. 7 Geologia da bacia da Ribeira de Bensafrim (Fonte: Projecto FMI 5000).....	13
Fig. 8 Locais de amostragem das sondagens recolhidas na bacia do Rio Alcabrichel (Fonte da imagem aérea: Google Earth).....	16
Fig. 9 Local de amostragem da sondagem recolhida na bacia da Ribeira de Bensafrim (Fonte da imagem aérea: Google Earth).....	17
Fig. 10 Figura 10 – Gráficos de controlo da reprodutibilidade dos resultados obtidos (CH3 – Padrão primário de celulose; CH6 – padrão primário de sacarose; USGS24 – padrão primário de grafite; C3 – padrão secundário de celulose; C8 – padrão secundário de ácido oxálico; SR5 – padrão secundário de farinha).....	23
Fig. 11 Variação em profundidade das percentagens em CaCO_3 , Carbono Orgânico e Azoto Total da sondagem AlcMac 3.....	28
Fig. 12 Variação em profundidade da razão C/N (%/%) e molar) da sondagem AlcMac 3.....	29
Fig. 13 Variação em profundidade dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ da sondagem AlcMac 3.....	30
Fig. 14 Variação em profundidade das percentagens em CaCO_3 , Carbono Orgânico, Azoto Total da sondagem CF 2.....	32
Fig. 15 Variação em profundidade da razão C/N (%/%) e molar) da sondagem CF 2.....	33
Fig. 16 Variação em profundidade dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ da sondagem CF 2.....	34
Fig. 17 Variação em profundidade das percentagens em CaCO_3 , Carbono Orgânico, Azoto Total da sondagem BF 3.....	36
Fig. 18 Variação em profundidade da razão C/N (%/%) e molar) da sondagem BF 3.....	37
Fig. 19 Variação em profundidade dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ da sondagem BF 3.....	38
Fig. 20 Fases de acumulação de CaCO_3 , Carbono Orgânico, Azoto Total da sondagem AlcMac 3.....	40
Fig. 21 Variação em profundidade das percentagens de Argila, Silte e Areia das amostras analisadas da sondagem AlcMac 3.....	40
Fig. 22 Variação em profundidade das percentagens de Argila, Silte e Areia de toda a sondagem AlcMac 3.....	41
Fig. 23 Gráfico de correlação entre as percentagens de Carbono Orgânico e Azoto Total da sondagem AlcMac 3.....	42
Fig. 24 Análise da variação em profundidade da razão C/N (%/%) e molar) da sondagem AlcMac 3....	43
Fig. 25 Variação em profundidade dos valores de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ e percentagem de influência terrestre da sondagem AlcMac 3.....	45
Fig. 26 Projecção dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e C/N (%/%) obtidos para o core AlcMac 3 no gráfico adaptado de Lamb <i>et al.</i> (2006).....	46
Fig. 27 Projecção dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ obtidos para o core AlcMac 3 no gráfico adaptado de Castro <i>et al.</i> (2010).....	46
Fig. 28 Sucessão das datações realizadas para a sondagem AlcMac 3.....	47

Fig. 29	Datas utilizadas na construção do modelo de deposição.....	48
Fig. 30	Modelo de deposição sedimentar para a sondagem AlcMac 3.....	49
Fig. 31a	O material orgânico transportado pelo fluxo fluvial é depositado em vários pontos do leito do rio.....	50
Fig. 31b	Durante uma cheia, o alto nível de energia faz com que os sedimentos sejam removidos e transportados.....	50
Fig. 31c	Ao serem depositados, pode ocorrer a inversão cronológica, ficando os sedimentos mais antigos sobre os sedimentos mais recentes.....	50
Fig. 32	Gráficos representativos da evolução dos factores condicionantes dos indicadores estudados.	52
Fig. 33	Fases de acumulação de CaCO ₃ , Carbono Orgânico, Azoto Total da sondagem CF 2.....	54
Fig. 34	Variação em profundidade das percentagens de Argila, Silte e Areia das amostras analisadas da sondagem CF 2.....	55
Fig. 35	Variação em profundidade das percentagens de Argila, Silte e Areia de toda a sondagem CF 2.....	55
Fig. 36	Gráfico de correlação entre as percentagens de Carbono Orgânico e Azoto Total da sondagem CF 2.....	57
Fig. 37	Variação em profundidade da razão C/N (%/% e molar) da sondagem CF 2.....	57
Fig. 38	Variação em profundidade dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e da percentagem de influência terrestre da sondagem CF 2.....	58
Fig. 39	Projecção dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e C/N obtidos para o core CF 2 no gráfico adaptado de Lamb <i>et al.</i> , (2006).....	59
Fig. 40	Sequência das datas introduzidas no modelo estatístico.....	59
Fig. 41	Modelo de deposição. Intercalação dos eventos registados no modelo construído.....	60
Fig. 42	Gráficos representativos da evolução dos factores condicionantes dos indicadores estudados.	62
Fig. 43	Fases de acumulação de CaCO ₃ , Carbono Orgânico, Azoto Total da sondagem BF 3.....	64
Fig. 44	Variação em profundidade das percentagens de Argila, Silte e Areia da sondagem BF 3.....	65
Fig. 45	Gráfico de correlação entre as percentagens de Carbono Orgânico e Azoto Total da sondagem BF 3.....	66
Fig. 46	Variação em profundidade da razão C/N (%/% e molar) da sondagem BF 3.....	66
Fig. 47	Variação em profundidade dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e da percentagem de influência terrestre da sondagem BF 3.....	67
Fig. 48	Projecção dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e C/N obtidos para o core BF 3 no gráfico adaptado de Lamb <i>et al.</i> (2001).....	68
Fig. 49	Sequência das datas introduzidas no modelo estatístico.....	69
Fig. 50	Modelo de deposição. Intercalação dos eventos registados no modelo construído.....	69
Fig. 51	Localização das sondagens AlcMac 3 e CF 2 em relação ao nível médio do mar.....	72

ÍNDICE DE TABELAS

		Pág.
Tabela 1	Padrões primários utilizados.....	21
Tabela 2	Padrões secundários utilizados.....	21
Tabela 3	Padrões utilizados na análise isotópica de carbono.....	25
Tabela 4	Padrões utilizados na análise isotópica de azoto.....	25

Tabela 5	Dados globais da sondagem AlcMac 3 (Rio Alcabrichel).....	27
Tabela 6	Datações realizadas para o core AlcMac 3.....	30
Tabela 7	Dados globais da sondagem CF 2 (Rio Alcabrichel).....	31
Tabela 8	Datações realizadas para o core CF 2.....	34
Tabela 9	Dados globais da sondagem BF 3 (Ribeira de Bensafrim).....	35
Tabela 10	Datações realizadas para a sondagem Lagos.Conv., contíguo a BF 3.....	38
Tabela 11	Taxas de sedimentação dos vários troços.....	49
Tabela 12	Resultados da simulação estatística para a sondagem AlcMac 3.....	51
Tabela 13	Intervalos de tempo estimados para os vários eventos.....	61
Tabela 14	Taxas de sedimentação dos vários troços.....	61
Tabela 15	Resultados da simulação estatística para a sondagem CF 2.....	62
Tabela 16	Intervalos de tempo estimados para os vários eventos.....	70
Tabela 17	Taxas de sedimentação dos vários troços.....	70

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo A		Pág.
Figura 1	Exemplo de algoritmo de modelo de deposição <i>P_Sequence</i>	83
Figura 2	Tabela de resultados do modelo válido para a sondagem AlcMac 3.....	83
Figura 3	Exemplo do algoritmo do modelo de cálculo de taxas de sedimentação.....	84
Figura 4	Tabela de resultados do modelo inválido para a sondagem CF 2.....	84
Figura 5	Exemplo de algoritmo do modelo de determinação de <i>outliers</i>	85
Figura 6	Tabela de resultados do modelo de determinação de <i>outliers</i> da sondagem CF 2.....	85
Figura 7	Tabela de resultados do modelo válido para a sondagem para a sondagem CF 2.....	86
Figura 8	Exemplo de algoritmo do modelo de intercalação de eventos.....	86
Figura 9	Tabela de resultados do modelo de intercalação de eventos para a sondagem CF 2.....	87
Figura 10	Tabela de resultados do modelo válido para a sondagem para a sondagem BF 3.....	87
Figura 11	Tabela de resultados do modelo de intercalação de eventos para a sondagem BF 3.....	87
Anexo B		Pág.
Figura 1	Log simplificado da sondagem AlcMac 3.....	89
Figura 2	Log simplificado da sondagem CF 2.....	90
Figura 3	Log simplificado da sondagem BF 3.....	91

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

As reconstruções paleoambientais de ambientes costeiros e a variação do nível do mar durante o Holocénico têm vindo a tornar-se cada vez mais objecto de estudo intenso e diversificado. Os ambientes estuarinos oferecem condições ideais para o desenvolvimento destes estudos, uma vez que acumulam e preservam sedimentos em espessuras consideráveis, cujos constituintes são sensíveis a mudanças ambientais e climáticas.

Tradicionalmente, os estudos paleoambientais focam a sua atenção em microfósseis, tais como pólenes, foraminíferos e diatomáceas. Em alguns casos, porém, estes podem estar ausentes dos sedimentos ou podem encontrar-se danificados por processos químicos e/ou mecânicos, impossibilitando o seu uso como *proxies* paleoambientais ou paleoclimáticos. No entanto, para além de microfósseis, os sedimentos acumulam, também, matéria orgânica proveniente de várias fontes, entre as quais os rios e os oceanos. Através da análise elementar e isotópica dessa matéria orgânica é possível identificar as diferentes fontes que contribuíram para o enchimento sedimentar de um estuário, determinar variações e/ou alternâncias da fonte dominante e identificar paleoeventos que possam ter ocorrido.

1.1. RAZÃO ISOTÓPICA

Isótopos são átomos do mesmo elemento que diferem no número de neutrões. Isótopos estáveis definem-se como aqueles que apresentam uma configuração energética mínima não sendo, por isso, radioactivos. Um isótopo tende a ser estável quando o número de neutrões e o número de protões é semelhante. Existem cerca de 300 isótopos estáveis, mais de 1200 radioactivos e apenas 21 elementos que possuem unicamente 1 isótopo (Hoefs, 1997). Os isótopos ambientais estáveis de H, C, N, O e S são frequentemente utilizados como *proxies* para a identificação de fontes sedimentares, de que é exemplo este trabalho, mas também na determinação de processos biológicos (p.e. nitrificação heterotrófica), estimativa de taxas de acumulação de diferentes elementos em várias matrizes (sólidas, líquidas e gasosas), determinação de *inputs* proporcionais (p.e. influência da dieta na composição isotópica dos seres vivos) e criação e avaliação de modelos (p.e. modelos de dispersão atmosférica) (Sulzmann, 2008).

Em questões de carácter ambiental, os isótopos leves (de H, C, N, O) são os mais utilizados, pois são eles que dominam os compostos biológicos. Além disso, uma vez que um núcleo atómico é composto por protões e neutrões, partículas com a mesma massa, e os isótopos leves são os que menos partículas têm no núcleo, a percentagem de aumento de massa causada pela adição de 1 neutrão é maior nestes elementos, favorecendo a sua medição.

Dado que os teores em alguns dos isótopos em causa, bem como as diferenças entre esses teores nos materiais a analisar, são extremamente pequenos, convencionou-se apresentar a composição isotópica em relação a substâncias padrão, internacionalmente aceites, e cujos valores são expressos em permilagem. Define-se, assim, a razão isotópica através da designada notação δ :

$$\delta(\text{‰}) = \left(\frac{R_{\text{amostra}}}{R_{\text{padrão}}} - 1 \right) \times 1000$$

onde R_{amostra} é a razão entre a concentração do isótopo mais pesado e a do isótopo mais leve na amostra e $R_{\text{padrão}}$ é essa mesma razão no padrão utilizado. Neste trabalho apenas foram estudadas as composições isotópicas de carbono e azoto, por serem estes os elementos que vão permitir diferenciar as diversas fontes de matéria orgânica. No caso do $\delta^{13}\text{C}$ ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$), o padrão de referência é o *Pee Dee Belemnite* (PDB), carbonato de cálcio de uma belemnite recolhida na formação cretácica Peedee (Carolina do Sul – EUA). Como já se encontra esgotado e para continuar possível a utilização deste padrão, foi preparada outra substância, calibrada com o PDB original, à qual se deu o nome de Vienna – PDB (V-PDB). A partir desta, foram calibrados outros materiais que funcionarão como padrões primários, que cobrem a maior gama possível de valores de $\delta^{13}\text{C}$, e cujos valores são expressos em ‰ vs V-PDB. Em relação ao $\delta^{15}\text{N}$ ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$), o padrão de referência é a atmosfera (‰ vs Ar). Todos os padrões primários, comercializados pela Agência Internacional de Energia Atómica, são preparados e calibrados através de ensaios inter-laboratoriais.

1.2. ANÁLISE ELEMENTAR E ISOTÓPICA DE SEDIMENTOS

O carbono e o azoto existentes na matéria orgânica possibilitam a determinação de alguns parâmetros que podem contribuir, de várias maneiras, para a obtenção de melhores e mais fiáveis resultados.

A razão isotópica de carbono permite distinguir entre fontes marinhas e continentais de matéria orgânica, bem como identificar diferentes tipos de plantas, dado que estas podem ter diferentes processos bioquímicos de incorporação de carbono. A maior parte das plantas fotossintéticas utiliza o mecanismo de Calvin (C3), mecanismo fotossintético que produz um composto com 3 átomos de carbono (ácido 3 – fosfoglicérico) após a reacção de fixação do dióxido de carbono, tornando a planta empobrecida no isótopo ^{13}C . Por outro lado, as plantas C4 favorecem o mecanismo de Slack, que produz ácido málico ou aspartato, compostos com 4 átomos de carbono. Meyers (1994) determinou os valores de $\delta^{13}\text{C}$ para plantas C3, obtendo valores na ordem dos -27‰, enquanto que para plantas C4 a razão isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ resultou em valores em torno de -14‰. Em ambos os casos, a fonte de CO_2 é a atmosfera, onde o $\delta^{13}\text{C}$ tem um valor de cerca de -7‰. No que diz respeito a algas de água doce, estas incorporam o CO_2 dissolvido, atingindo valores de -27‰ para o $\delta^{13}\text{C}$. Ainda em termos de flora, as algas marinhas possuem uma assinatura isotópica igualmente distinta das de água doce ($\delta^{13}\text{C} = -20$ ‰), permitindo, também, a sua diferenciação através da determinação deste parâmetro em sedimentos marinhos (Meyers, 1994).

Quando determinada a composição isotópica de um sedimento que acumulou matéria orgânica oriunda de diversas fontes, esta reflecte sempre uma mistura dessas mesmas fontes, sendo necessário analisar vários parâmetros para uma melhor diferenciação. O cálculo da razão entre a composição elementar em carbono e azoto (C/N) e a sua correlação com os correspondentes valores de $\delta^{13}\text{C}$ melhora a identificação das fontes com maior influência no fornecimento da matéria orgânica. Um aspecto importante deste parâmetro é que, quando é determinado a partir da globalidade de uma amostra (“*a bulk sample*”), é representativo de toda a mistura (Meyers, 1994).

Emery *et al.* (1967) foram dos primeiros investigadores a combinar a composição isotópica com a razão C/N para distinguir entre sedimentos de sapal e turfas de água doce. Desde então até ao presente, sucederam-se as investigações sobre diferentes tipos de sedimentos. Lamb *et al.* (2006) compilaram os resultados de vários trabalhos e demonstraram a importância do $\delta^{13}\text{C}$ e da razão C/N como indicadores dos mecanismos de transporte e acumulação de carbono em sedimentos. Este parâmetro pode ser apresentado numa razão simples peso/peso (ou %/%) ou pode ser apresentado numa razão atómica (ou molar). Nesta forma, cada termo da fracção é calculado multiplicando a percentagem do elemento pela sua

massa atómica. De qualquer modo, é possível converter valores de C/N (%/%) em C/N (molar) multiplicando o primeiro pelo factor de conversão 1,17.

Um estudo anterior de Meyers (1994), já referido, também apresenta para diferentes fontes as razões C/N (molar), obtendo valores entre 4 e 10 (3,44 e 8,6 C/N (%/%%)) para algas e superiores a 20 (17,2 C/N(%/%%)) para plantas terrestres, por estas conterem celulose e, consequentemente, um maior teor em carbono. Ao comparar trabalhos de diversos autores, os resultados obtidos por Lamb *et al.* (2006) são apresentados como intervalos característicos, onde os resultados de Meyers, após conversão, se enquadram perfeitamente. Lamb sugere até que valores de C/N superiores a 12 já são compatíveis com plantas terrestres. No que diz respeito aos valores de $\delta^{13}\text{C}$, Lamb e colaboradores (2006) obtiveram os seguintes valores (Figura 1): plantas C3 ($\delta^{13}\text{C}$: [-32‰ ; -21‰]), plantas C4 ($\delta^{13}\text{C}$: [\geq -17‰]), algas marinhas ($\delta^{13}\text{C}$: [-24‰ ; -16‰]) e algas de água doce ($\delta^{13}\text{C}$: [-33‰ ; -25‰]). Lamb *et al.* (2006) apresenta também valores para a matéria orgânica particulada (POC na literatura inglesa), que pode ser composta por fitoplâncton marinho ou de água doce, bem como por matéria orgânica de origem terrígena. Para o POC marinho os valores de $\delta^{13}\text{C}$ situam-se entre -24‰ e -18‰, enquanto que, para a água doce, podem situar-se no intervalo -33‰ a -25‰. Por último, apresentam-se também os valores característicos para o carbono orgânico dissolvido (DOC na literatura inglesa), que se pode analisar quer na coluna de água que cobre os sedimentos ou na água intersticial que estes apresentem.

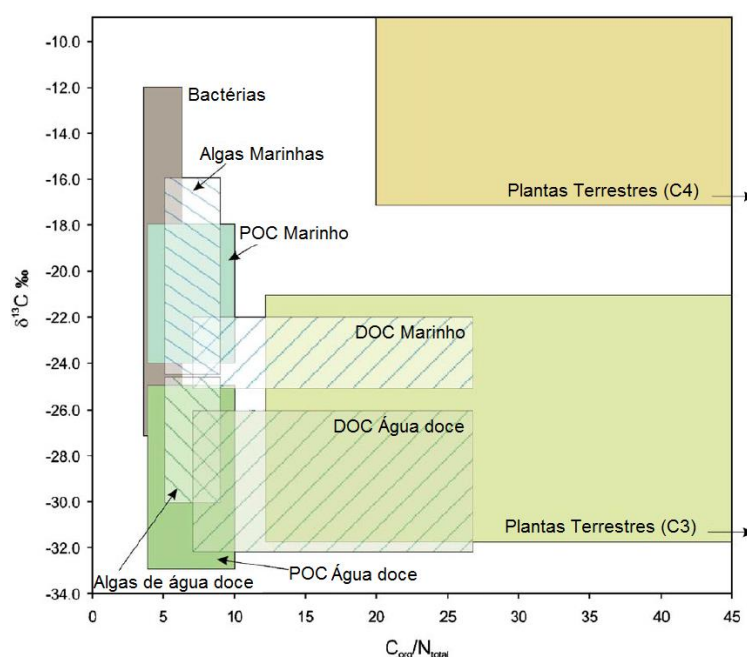


Figura 1 – Intervalos típicos de $\delta^{13}\text{C}$ e C/N (%/%) para diferentes fontes de matéria orgânica em ambientes costeiros (adaptada de Lamb *et al.*, 2006).

No entanto, dessa compilação surgiu uma limitação que pode, por vezes, ocorrer. Como podemos observar na Figura 1, existe sobreposição de alguns intervalos característicos de fontes diferentes. Se, por exemplo, estivermos a estudar sedimentos de uma lagoa no interior de um continente, a sobreposição com fontes marinhas não existe, uma vez que essa não será uma das possíveis origens da matéria orgânica analisada. No entanto, em ambientes estuarinos costeiros, essa sobreposição levanta questões importantes, que devem ser investigadas com atenção. Uma recomendação defendida pela maioria dos autores é a da comparação destes *proxies* com outros indicadores (paleoecológicos, geoquímicos, granulométricos) de maneira a sustentar convenientemente as possíveis conclusões, bem como identificar melhor alguma indefinição que, quer a razão C/N, quer a razão isotópica, possam apresentar (p.e. valores que saiam fora dos intervalos estipulados por Lamb e colaboradores) (Lamb *et al.*, 2006).

É ainda possível estimar a percentagem de influência terrestre através da seguinte equação (Schultz e Calder, 1976):

$$\delta^{13}\text{C} = f_{\text{T}}(\delta^{13}\text{C})_{\text{T}} + f_{\text{M}}(\delta^{13}\text{C})_{\text{M}}$$

onde f_{T} representa a fracção de influência terrestre, $(\delta^{13}\text{C})_{\text{T}}$ corresponde ao valor mínimo obtido após as análises e que corresponderá ao máximo de influência terrestre, f_{M} representa a fracção de influência marinha e $(\delta^{13}\text{C})_{\text{M}}$ corresponde ao valor estimado para o máximo da influência marinha, cujo valor, segundo Burdloff *et al.* (2008), será -21‰ para a plataforma marinha portuguesa. A soma das duas fracções será, logicamente, igual a 1 (Perdue e Koprivnjak, 2007).

Sempre que o teor em azoto seja suficiente para permitir a sua medição, é possível determinar a razão isotópica $\delta^{15}\text{N}$ ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) que pode, tal como a razão C/N, ser integrado com o $\delta^{13}\text{C}$, facilitando a distinção entre plantas terrestres e fitoplâncton, por exemplo. À semelhança do que fizeram Lamb *et al.* (2006), Castro *et al.* (2010) compilaram os resultados obtidos por vários autores e representaram graficamente os intervalos típicos de $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$ de diferentes fontes (Figura 2).

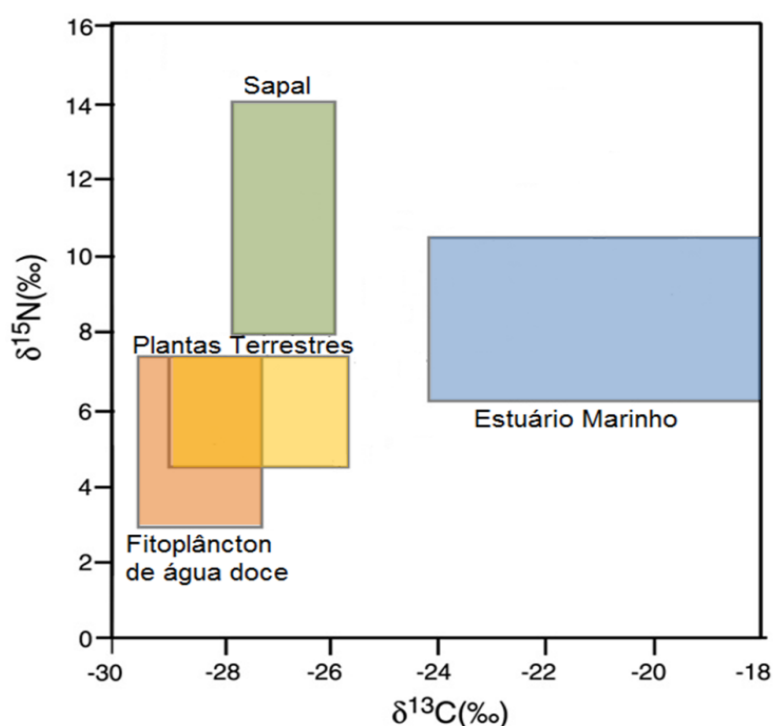


Figura 2 – Intervalos típicos de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ para diferentes ambientes (adaptada de Castro *et al.*, 2010).

A análise da composição elementar e isotópica de carbono e azoto em sedimentos é feita sobre a matéria orgânica que o sedimento vai acumulando ao longo do tempo. Assim, os processos diagenéticos que todos os compostos orgânicos sofrem são um possível problema, pois poderão, por um lado, diminuir os teores dos elementos em estudo ao ponto de serem demasiado baixos para serem analisados, e, por outro, ao ocorrerem decomposições preferenciais, alterar a composição do material a analisar. Para responder a esta questão, num estudo baseado em amostras de plâncton, de sedimentos profundos e superficiais, no Lago Michigan, compararam-se os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e C/N obtidos para a matéria orgânica. Os resultados obtidos sugerem que estes parâmetros não são significativamente afectados pelos processos de decomposição que, apesar de deixarem intacta apenas uma pequena fracção do material original, não alteram a informação das suas fontes (Meyers, 1994). No entanto, existe a possibilidade de, num processo de decomposição preferencial sobre um dos elementos (carbono ou azoto), um deles ser mais afectado do que o outro. Uma pequena variação do teor de um elemento irá produzir uma variação maior no cálculo da razão C/N. Esta possibilidade obriga a prudência na interpretação dos resultados obtidos, sempre que se verifiquem valores anormais. Mais uma vez, a comparação com outros indicadores poderá ser uma ajuda fundamental para uma melhor compreensão dos resultados obtidos.

O manuseamento e conservação das amostras após a colheita e antes da sua análise são variáveis muito importantes para a obtenção de resultados fiáveis. Qualquer contaminação ou perda de amostra que ocorra, por mais pequena que seja, poderá ter consequências irremediáveis, pois estamos a trabalhar com teores elementares muito baixos. É por esse motivo que, por exemplo, a secagem das amostras é feita à temperatura ambiente, uma vez que a secagem a temperaturas elevadas poderia facilitar a perda de compostos voláteis, orgânicos e inorgânicos (Dias e Lima, 2004).

Outro factor que pode introduzir erros na determinação da composição elementar e isotópica de sedimentos é a presença de carbonatos nas amostras. As zonas de acumulação sedimentar são muito favoráveis ao desenvolvimento de fauna malacológica, sendo essa uma das fontes de carbonatos. Outra poderá ser o substrato que o curso dos rios atravessa e desgasta, indo esses produtos ser depositados nas camadas sedimentares dos leitos. Com um valor de $\delta^{13}\text{C}$ de 0 ± 2 ‰, os carbonatos irão enriquecer os sedimentos em ^{13}C (aumentando o seu valor de $\delta^{13}\text{C}$). Esse enriquecimento será tanto maior quanto maior o teor em carbonatos presente nas amostras. Por esse motivo, antes de qualquer análise, é fundamental aplicar um pré-tratamento às amostras que elimine esses carbonatos. Foram vários os autores que se debruçaram sobre o método ideal de descarbonatação, testando vários métodos e tendo em conta vários factores. Reagindo os carbonatos em meio ácido, quanto mais forte a solução ácida utilizada, mais eficaz será a descarbonatação. No entanto, amostras demasiado acidificadas irão, quando analisadas, afectar a longevidade do Analisador Elementar, uma vez que fragilizam os seus componentes de quartzo. Por isso, é recomendado lavar as amostras após a reacção com ácido, de maneira a subir o seu valor de pH. Este procedimento pode, inadvertidamente, remover da amostra algum material orgânico, nomeadamente os ácidos fúlvicos resultantes da decomposição de matéria orgânica, sem que, apesar disso, a composição elementar e isotópica da amostra sejam afectadas (Kennedy *et al.*, 2005; Ryba e Burgess, 2002; Schubert e Nielsen, 2000).

Igualmente importante para a qualidade dos resultados é a homogeneidade das amostras. Apesar de não ser algo referido na literatura, os testes iniciais realizados neste trabalho mostraram que amostras pouco homogéneas produzem resultados com menor reprodutibilidade. Por isso, as amostras são moídas e homogeneizadas antes e depois do pré-tratamento.

Em Portugal, um estudo importante realizado por Burdloff *et al.* (2008) é um bom exemplo da utilidade da determinação da composição elementar e isotópica de sedimentos

como indicador de fontes de matéria orgânica. Nesse estudo, apenas o material com diâmetro inferior a 63 μm foi analisado. Era oriundo de 3 locais da plataforma continental, situados nas bacias de deposição dos 3 rios principais que desaguam na costa portuguesa: Douro, Tejo e Guadiana. Os resultados obtidos apontam para a existência de fontes distintas de matéria orgânica, com a razão C/N (molar) a variar entre 8,5 e 21 e o $\delta^{13}\text{C}$ compreendido entre -22 ‰ e -27 ‰. Interpretando estes resultados com base nos eventos paleoclimáticos conhecidos, foi possível aos autores relacionarem valores altos de C/N, em amostras com $\delta^{13}\text{C}$ baixos, com o Dryas Recente, período frio que se caracterizou pelo aumento do fornecimento de material terrestre para a plataforma, bem como ligar a subida do nível do mar, e consequente diminuição da influência terrestre, com valores mais altos de $\delta^{13}\text{C}$ e, ao mesmo tempo, razões C/N baixas (Burdloff *et al.*, 2008).

De igual modo, é possível determinar, quando a quantidade de matéria orgânica presente permite a análise, se picos de material de maior granulometria (areias) são resultado de eventos de alta energia como cheias (com origem em terra) ou *tsunamis* (com origem no mar).

Para a identificação de eventos paleoclimáticos e estudo da variação do nível do mar é fundamental que exista um enquadramento cronológico sólido, que permita determinar as várias taxas de sedimentação a que o local em estudo esteve sujeito, bem como ancorar os diferentes eventos que possam ter ocorrido e ficado gravados no registo sedimentar.

2. ÁREAS DE ESTUDO

Os estuários são zonas de transição que sofrem influência fluvial e marinha, sendo de enorme importância para o estudo de alterações climáticas, que podem ocorrer a diferentes escalas temporais, bem como no estudo das variações do nível do mar. A dinâmica de interface entre mar e terra vai sendo registada no enchimento sedimentar das planícies estuarinas, sendo que a costa portuguesa apresenta condições ideais para tal. Enquanto a costa Oeste se encontra exposta a um regime de ondas dominante de Noroeste, com um clima oceânico temperado e regimes fluviais com caudais estáveis, a costa Sul está sujeita a ondas de Sudoeste e apresenta clima Mediterrânico, com descargas fluviais ocasionais (Ramos-Pereira *et al.*, 2011).

Neste trabalho foram estudados dois estuários, um da costa Oeste, o do Rio Alcabrichel, e outro da costa Sul de Portugal, o da Ribeira de Bensafrim, que apresentam condições ambientais distintas e bacias hidrográficas de média dimensão.

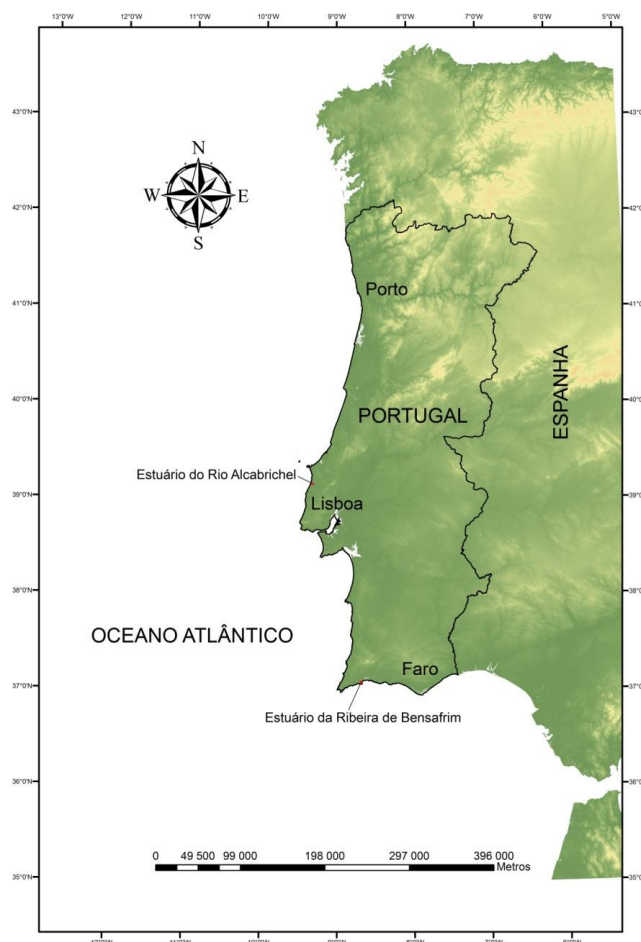


Figura 3 – Localização dos estuários estudados.

2.1. ESTUÁRIO DO RIO ALCABRICHEL

O rio Alcabrichel nasce na Serra de Montejunto e percorre cerca de 30 quilómetros até à sua foz, na praia de Porto Novo, concelho de Torres Vedras, na costa Oeste de Portugal (Figura 4). A sua bacia hidrográfica ronda os 180 km² e desenvolve-se em arenitos, argilas e calcários mesozóicos. Em termos estratigráficos, o material sedimentar mais antigo que aflora na bacia hidrográfica remonta ao Jurássico Inferior, mais propriamente ao Hetangiano (208,0 – 203,5 Ma).

Uma característica geomorfológica particular da bacia deste rio é a presença de uma estrutura diapírica junto da sua foz, composta pelos diapiros de Maceira e Santa Rita, no alinhamento da falha da Lourinhã e do diapiro de Caldas da Rainha (Trindade, 2001).

O rio Alcabrichel apresenta um caudal pequeno mas permanente. A existência de sectores, na sua planície aluvial, com mais de 1 quilómetro de largura sugere uma grande capacidade de transporte durante episódios de cheias, uma vez que essas superfícies sedimentares ficam sujeitas a fenómenos de ablação. A sondagem AlcMac 3 foi recolhida num destes locais, precisamente por maximizar as hipóteses de um registo mais vincado desse tipo de episódios de alta energia na coluna sedimentar, o que torna possível a identificação e enquadramento cronológico de paleoeventos climáticos e ambientais que possam ter ocorrido. Foi ainda realizada outra sondagem, CF 2, mais próxima da foz, e onde se esperava ser possível identificar um registo sedimentar substancialmente diferente do encontrado na sondagem AlcMac 3. A existência de um estrangulamento natural do leito do rio muito próximo da foz foi, também, um factor tido em conta na escolha dos locais de amostragem. Ao criar uma barreira ao seu percurso, este estrangulamento pode condicionar o fluxo de sedimentos, dificultando a passagem de material terrígeno para a foz do rio, bem como limitando a influência de qualquer incursão marinha para montante, até ao limite do estuário.

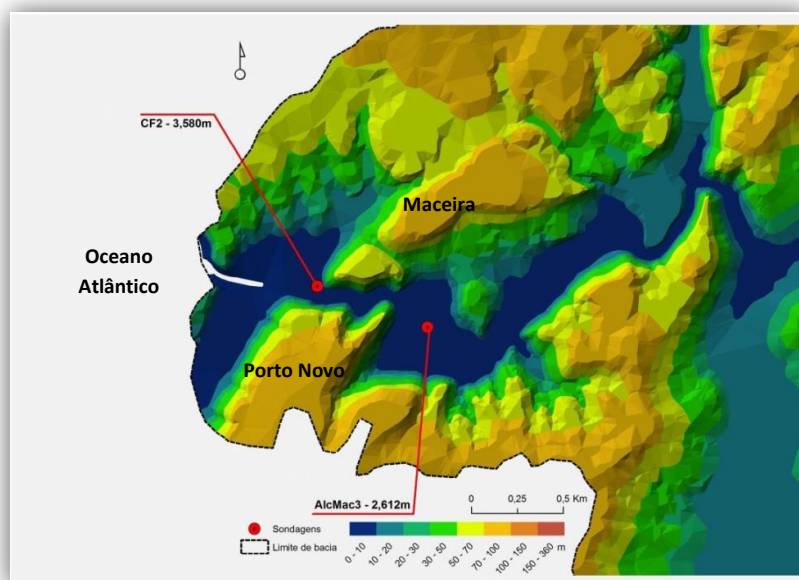


Figura 4 – Modelo digital de terreno de parte da bacia do Rio Alcabrichel, com indicação dos locais de amostragem (Fonte: Projecto FMI 5000).

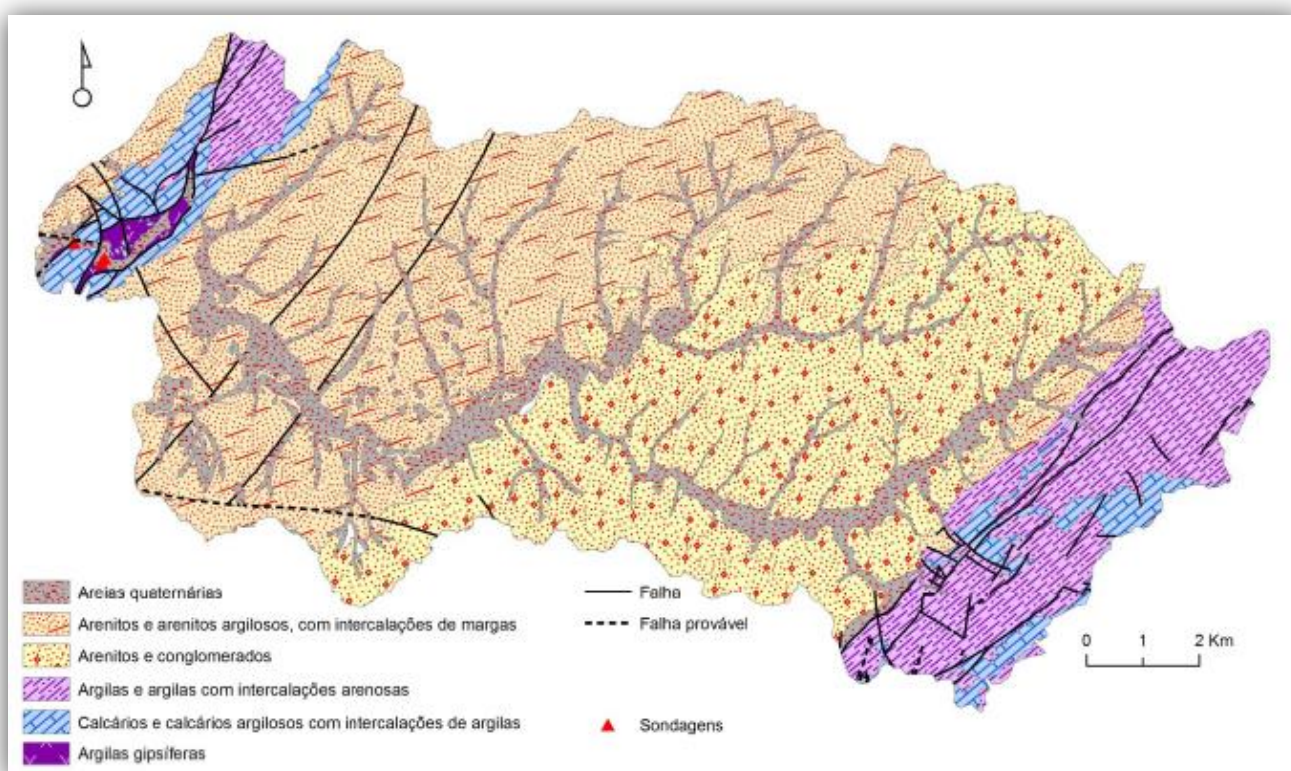


Figura 5 – Geologia da bacia do Rio Alcabrichel (Fonte: Projecto FMI 5000).

2.2. ESTUÁRIO DA RIBEIRA DE BENSAFRIM

A Ribeira de Bensafrim (Figura 6) nasce na Serra de Espinhaço do Cão tendo a sua foz em Lagos, na costa Sul portuguesa. Com cerca de 20 quilómetros de extensão, possui uma bacia hidrográfica com cerca de 85 km² constituída por duas unidades geológicas e geomorfológicas distintas: a Serra Algarvia e o Barrocal. A Serra Algarvia é uma zona composta essencialmente por xistos argilosos, alternantes com grauvaques, onde a rede hidrográfica é densamente ramificada, dada a impermeabilidade deste tipo de terreno. Por sua vez, o Barrocal é uma zona essencialmente calcária, constituída por rochas meso-cenozóicas (Araújo-Gomes, 2010).

Pertencente ao sistema aquífero Almádena-Odiáxere, a Ribeira de Bensafrim é uma das principais fontes de recarga deste sistema. Tal facto demonstra a sua importância para o regime hídrico da região.

A sondagem BF3 também foi realizada numa planície aluvial, onde o registo sedimentar será mais propício para o estudo a desenvolver.

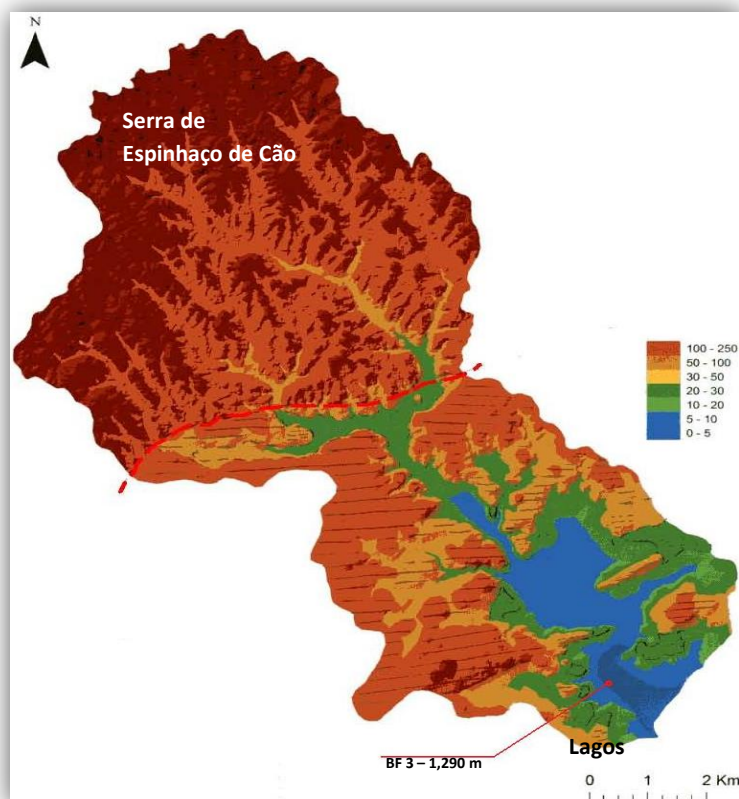


Figura 6 – Modelo digital de terreno da bacia da Ribeira de Bensafrim, com indicação do local de amostragem (Fonte: Projecto FMI 5000).

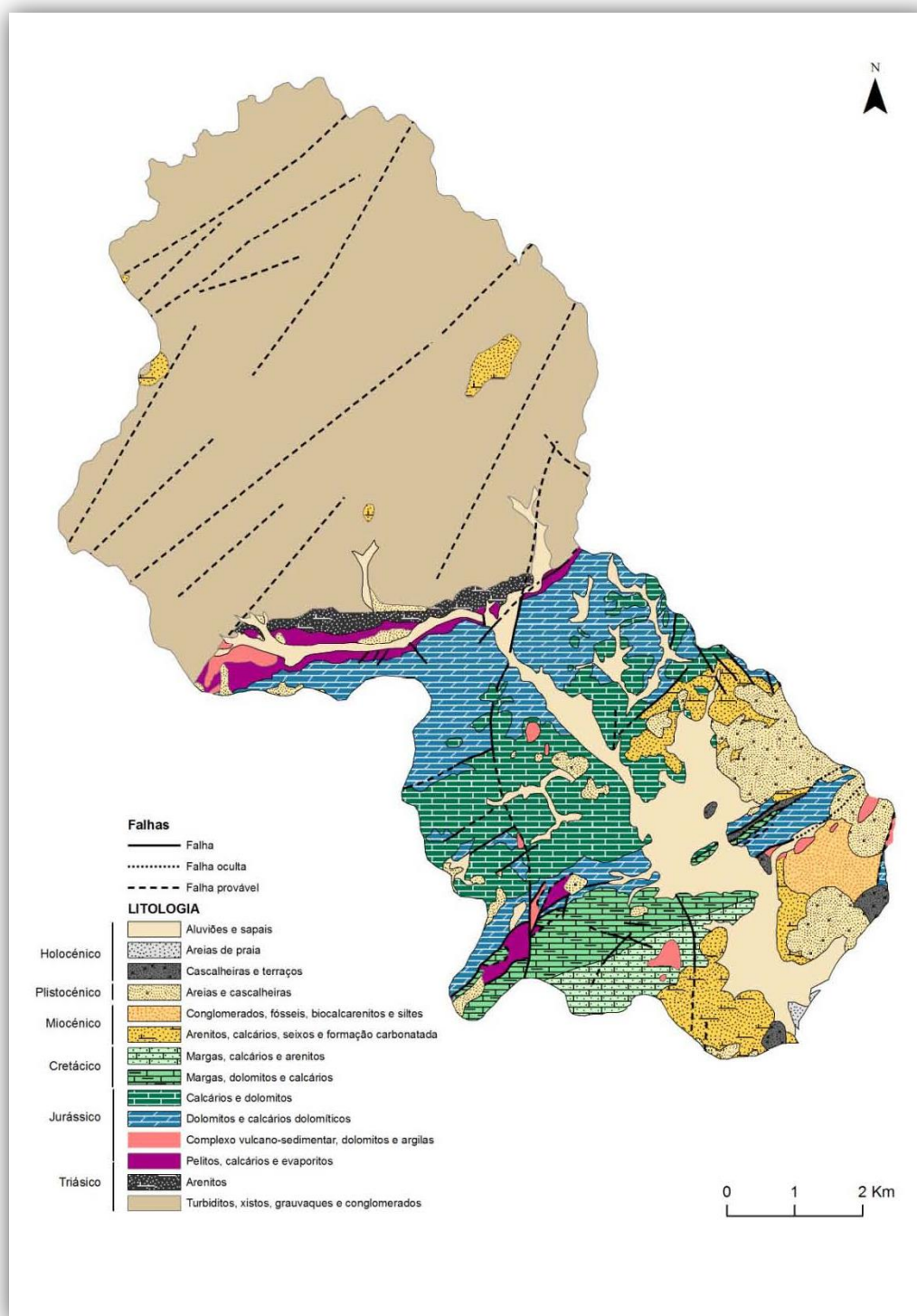


Figura 7 – Geologia da bacia da Ribeira de Bensafrim (Fonte: Projecto FMI 5000).

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. AMOSTRAGEM

A sondagem AlcMac 3 foi recolhida na margem direita do Rio Alcabrichel (Figura 8), por via mecânica, por percussão. Apresentava uma cota da boca de 2,61 m e atingiu os 700 cm de profundidade. Foi recolhida em 6 secções, de tamanho variável. A secção 1 com 55 cm, a 2 com 107 cm e a 3 com 93 cm eram compostas essencialmente por silte e argila siltosa. Apenas nas secções 4, com 190 cm, e 5, com 91 cm, se verificou a presença de silte com leitos de areia. A secção 6, com 123 cm, apresentava já areia fina, juntamente com silte argiloso (Figura 1, Anexo B). De realçar a presença mais frequente de fragmentos de conchas a partir da secção 3 até à base da sondagem. Estas secções foram depois cortadas em amostras individuais e enviadas para o nosso laboratório. Deste core foram analisadas 95 amostras, cada uma representando, em média, 2 cm da sondagem e encontrando-se espaçadas, em média, 6 cm. Durante a amostragem registou-se a perda de algum material resultando numa lacuna de 40 cm.

A sondagem CF 2 foi também ela recolhida por via mecânica, por percussão, na margem direita do Rio Alcabrichel, encontrando-se mais perto da foz do que o core AlcMac 3 (Figura 6). A cota da boca da sondagem situava-se aos 3,58 m e esta atingiu os 503 cm. Esta sondagem foi recolhida em 5 secções. A primeira, com 50 cm, era constituída por areia clara, possivelmente de origem eólica (25 cm), seguida de uma zona de silte grosseiro argiloso, de cor escura (12 cm) e, novamente, por areia clara (13 cm). A segunda secção (75 cm) repetia o padrão final da secção 1, com silte argiloso seguido de areia clara (25 cm), seguido por uma zona de silte argiloso mais escuro (50 cm). As secções 3 (94 cm), 4 (100 cm) e 5 (167 cm) eram compostas por silte argiloso de cor escura (Figura 2, Anexo B). Uma vez cortadas, foram enviadas para o nosso laboratório e analisadas 53 amostras, igualmente com 2 cm de espessura média e espaçadas 8 cm.



Figura 8 – Locais de amostragem das sondagens recolhidas na bacia do Rio Alcabrichel (Fonte da imagem aérea: Google Earth).

A sondagem BF 3 foi recolhida na margem direita da Ribeira de Bensafrim (Figura 9), também por via mecânica, por percussão. Atingiu os 568 cm de profundidade estando a boca da sondagem a 1,29 m. A amostragem desta sondagem enfrentou uma dificuldade adicional, dado o colapso ocasional do furo, que obrigou a alguns procedimentos de limpeza do mesmo. Ainda assim, obtiveram-se 6 secções, com as 3 primeiras a serem compostas, essencialmente por argilas. As secções 4 e 5 apresentavam já uma maior percentagem de areia enquanto a secção 6 era composta por argila compacta (Figura 3, Anexo B). Estas 3 secções mais profundas apresentavam uma maior quantidade de fragmentos de conchas. Tal como as restantes sondagens, estas secções foram cortadas, enviadas para o nosso laboratório e analisadas 73 amostras, cada uma representando 2 cm da sondagem e espaçadas 4 cm. Durante a amostragem não foi possível recuperar parte da sondagem, que se traduz na existência de uma lacuna com 233 cm, que interrompe o testemunho vertical.



Figura 9 – Local de amostragem da sondagem recolhida na bacia da Ribeira de Bensafrim (Fonte da imagem aérea: Google Earth).

3.2. PRÉ-TRATAMENTO

Após chegadas ao laboratório e antes de se proceder à análise dos parâmetros pretendidos, foi necessário aplicar um pré-tratamento às amostras. Esse procedimento consiste na eliminação de carbonatos contidos nas amostras, dado que, como já foi referido, podem introduzir um erro na medição dos parâmetros em causa. Este procedimento permite a quantificação do teor de carbonatos e, consequentemente, do teor em carbono inorgânico dos sedimentos.

As amostras foram secas ao ar, sendo depois pesadas alíquotas de cerca de 2 g. Foram posteriormente moídas num almofariz de cerâmica e transferidas para frascos de vidro. Para garantir a sua homogeneidade, as amostras passaram por um homogeneizador (Pascall Engineering – 50 Hz) durante 60 minutos.

O processo de descarbonatação consiste em ataques ácidos sucessivos de maneira a eliminar completamente quaisquer vestígios de carbonatos. Para tal, foram pesados cerca de 0,500 g em tubos de vidro (Duran), ao qual se adicionaram 10 ml de uma solução de HCl 2M. Após 2 horas, com agitação regular, os tubos foram colocados numa centrífuga (P-Selecta Mixtasel BL) e centrifugados a 4500 rpm durante 15 minutos, condições que possibilitam uma recuperação total do sedimento. Após a centrifugação, o sobrenadante foi eliminado e o sedimento novamente alvo de ataque com a já referida solução ácida. Este procedimento foi repetido até não se verificar reacção com a adição do ácido, o que, normalmente, obrigou à realização de três ataques.

Uma vez descarbonatados, os sedimentos foram lavados com H₂O destilada, para eliminar qualquer vestígio de ácido. Assim, foram adicionados 10 ml de água destilada a cada tubo e aplicado o mesmo procedimento utilizado para a reacção ácida atrás mencionada, nomeadamente o tempo de reacção (2 horas) com agitação regular, ao fim das quais se centrifugaram (4000 rpm, 15 minutos) e se eliminou o sobrenadante. Este procedimento foi repetido até se atingir pH neutro do sobrenadante, o que indicava a inexistência de vestígios de ácido no sedimento. Este é um método semi-quantitativo no sentido de que poderá sobrestimar o teor em CaCO₃. Uma vez que a determinação da percentagem de carbonatos é feita pela diferença de peso antes e após o pré-tratamento, e um dos passos do procedimento é a centrifugação das amostras, poderá ocorrer alguma perda de material quando se descarta o sobrenadante, além de que podem ocorrer dissoluções de alguns compostos que não carbonatos (ácidos fúlvicos e compostos metálicos). Tudo isto se fará reflectir na pesagem final, originando um erro. No entanto, existem estudos que demonstram uma boa aproximação das percentagens determinadas por este método com a determinação do carbono inorgânico por análise elementar, tornando esta metodologia bastante usada, uma vez que garante uma eliminação eficiente de carbonatos (Mahiques *et al.*, 2007).

Uma vez terminado o pré-tratamento, os tubos foram colocados numa estufa (30 °C) e, após secagem, pesados novamente. Considera-se que a diferença entre o peso inicial e o peso após pré-tratamento corresponde à quantidade de carbonatos, essencialmente de cálcio, que a

amostra continha. Determina-se, assim, a percentagem de carbono inorgânico de cada amostra.

Para garantir homogeneidade das amostras, estas foram novamente moídas num almofariz de cerâmica, transferidas para microtubos Eppendorf e sujeitas a nova homogeneização durante 60 minutos.

3.3. ANÁLISE ELEMENTAR E ISOTÓPICA

A determinação da composição elementar (C, N) e isotópica ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$) foi feita com recurso a um Espectrómetro de Massa para Isótopos Leves (SerCon Geo 20-20 CF-IRMS) com um Analisador Elementar (SerCon EA) acoplado.

Todas as amostras foram analisadas em duplicado, ou seja, os valores obtidos para os teores em C e N e para as razões isotópicas são uma média aritmética dos resultados obtidos com duas alíquotas da mesma amostra. Em estudos semelhantes, o procedimento habitual prevê a análise de 3 alíquotas de amostra. No entanto, dada a elevada reprodutibilidade que os resultados preliminares apresentavam e tendo em conta a grande precisão que os aparelhos utilizados permitiam obter, foi possível reduzir o número de alíquotas analisadas, poupando-se reagentes e tempo, sem que com isso se perdesse fiabilidade nos resultados.

As amostras foram pesadas em cápsulas de estanho (EuroVector, 5x9mm) próprias para análise elementar. Para a determinação dos teores em C e N foram pesados cerca de 10 mg de amostra. Para a determinação das razões isotópicas foram pesadas quantidades de amostra proporcionais ao teor em cada elemento, ou seja, os pesos de cada amostra eram calculados no sentido de permitirem obter sinais analíticos semelhantes. Amostras com teores elevados necessitam de pesos menores para se atingir o sinal ideal, ao contrário de amostras com teores mais baixos. Desta maneira, utiliza-se apenas a quantidade necessária e não há desperdício de material, nem desgaste desnecessário dos aparelhos. Idealmente, as amostras a analisar não devem exceder os 20 mg, uma vez que quantidades superiores irão sofrer combustões menos eficientes, além de produzirem efeito de memória. Para ultrapassar este problema, é introduzido um branco no *batch* (amostra constituída apenas pela cápsula de estanho) após a introdução de qualquer amostra com peso superior a 20 mg.

É possível fazer a medição dos teores em carbono e azoto e dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ numa só análise. No entanto, para uma melhor fiabilidade dos resultados, decidiu-se fazer uma análise para medição dos teores em C e N separada da medição das razões isotópicas. Isto porque, em primeiro lugar, as amostras estudadas apresentavam uma amplitude de teores em C muito elevada, o que influenciava bastante a quantidade ideal de amostra a analisar para obter os valores de delta. Em segundo lugar, os teores em N das amostras eram, geralmente, muito baixos, tornando as quantidades de amostra necessárias para medição de $\delta^{15}\text{N}$ demasiado elevadas para as condições de funcionamento definidas para os equipamentos utilizados. Esta limitação advém do facto do sistema se encontrar optimizado no sentido de diminuir o desgaste dos diferentes componentes, aumentando assim o seu tempo de vida. Assim, apesar de serem necessárias maiores quantidades dos elementos a analisar para se conseguir obter um sinal adequado para a determinação das razões isotópicas, não se pode aumentar indefinidamente a quantidade de amostra a analisar. Por este motivo, apenas se calcularam valores $\delta^{15}\text{N}$ para as amostras com teores em N superiores a 0,20%.

As amostras a analisar, introduzidas nas cápsulas de estanho, são colocadas num carretel que as introduz, sequencialmente, no sistema, nomeadamente na sua coluna de combustão. Esta coluna é composta por Óxido de Crómio (Cr_2O_3), Óxido de Cobre (CuO), lã de Prata (Ag) e lã de Quartzo (SiO_2) e encontra-se a 1000 °C. Ao ser introduzida a amostra, estando a coluna de combustão rica em O_2 puro, dá-se a combustão da mesma, sendo atingidos cerca de 1800 °C. A presença de Cr_2O_3 facilita a reacção completa com o O_2 de modo a formar os produtos CO_2 , óxidos de azoto, sulfatos e vapor de água. O CuO e a lã de Ag têm como finalidade reter os sulfatos que se formaram.

Em seguida, os produtos de reacção passam para outra coluna, graças ao fluxo contínuo de Hélio. Esta nova coluna, coluna de redução, encontra-se a 600 °C, é composta por fios de cobre reduzido (Cu^+) e tem como finalidade reduzir os óxidos de azoto a azoto molecular e ainda absorver todo o oxigénio que não tenha reagido durante a combustão. Ainda dentro do Analisador Elementar, os gases passam por uma coluna contendo Perclorato de Magnésio, para absorver toda a água, antes de entrarem no Cromatógrafo Gasoso, onde se dará a separação dos gases (CO_2 e N_2).

Uma vez separados, os gases são transferidos para o Espectrómetro de Massa onde, na fonte, são ionizados e acelerados até um campo magnético. Dada a geometria do sistema (curva) as espécies isotópicas mais pesadas, logo com mais inércia, são obrigadas a percorrer um arco maior do que os isótopos mais leves, sendo assim feita a separação isotópica. Cada

espécie isotópica ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$; $^{14}\text{N}_2$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$) é então detectada separadamente e, a partir das suas razões, são calculados os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$.

3.3.1. PADRÕES PRIMÁRIOS E SECUNDÁRIOS

A Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) é responsável pela produção e comercialização de substâncias padrão para análise isotópica. Da vasta gama existente, o Laboratório de Radiocarbono do IST/ITN adquiriu os seguintes (Tabela 1):

Tabela 1 – Padrões primários utilizados.

Referência	Descrição	$\delta^{13}\text{C}$ vs. V-PDB (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ vs. Ar (‰)
CH-3	Celulose	-24.724	
CH-6	Sacarose	-10.449	
CH-7	Polietileno	-32.151	
USGS24	Grafite	-16.049	
IAEA-N-1	Sulfato de Amónia		0.4
IAEA-N-2	Sulfato de Amónia		20.3
IAEA-NO-3	Nitrato de Potássio		4.7

Todos estes padrões possuem valores de delta bastante rigorosos e precisos, determinados por análises inter-laboratoriais.

Além destes, foram adquiridas outras substâncias para servirem de padrão secundário (Tabela 2). As provenientes da AIEA apresentam valores calibrados e atestados enquanto que as substâncias comerciais foram calibradas no nosso laboratório, com recurso aos padrões primários.

Tabela 2 – Padrões secundários utilizados.

Referência	Descrição	$\delta^{13}\text{C}$ vs. V-PDB (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ vs. Ar (‰)
IAEA-C3	Celulose	-24,69	
IAEA-C6	Sacarose	-10,8	
IAEA-C8	Ácido Oxálico	-18,38	
SR1	Ureia Comercial	-33,10	-1,1
SR4	Sacarose Comercial	-11,58	
SR5	Farinha Comercial	-26,94	3,1

3.3.2. OPTIMIZAÇÃO DO MÉTODO

A análise isotópica de sedimentos é um tema que, apesar de conhecido há bastante tempo, apenas nos últimos anos foi alvo de estudo intensivo por parte da comunidade científica mundial. Talvez por esse motivo, os trabalhos publicados não apresentem muita informação acerca da técnica de análise empregue, pelo que foi necessário um período de experimentação para encontrar qual o melhor procedimento a utilizar. Durante esse período, foram testadas várias hipóteses, quer na fase de pré-tratamento, quer na análise elementar e isotópica. As principais questões que se levantaram tinham a ver com a quantidade de amostra necessária, o número de réplicas e a configuração do *batch* de análise, questões essas que só a intensa fase de testes permitiu responder.

Como já foi dito anteriormente, as amostras foram homogeneizadas antes e depois do pré-tratamento. A decisão de repetir esta operação deveu-se ao facto de, nos testes iniciais, a mesma amostra apresentar desvios consideráveis, quando analisada sucessivamente. Ao homogeneizar após a descarbonatação e antes da análise, garantimos que a amostra não apresentaria zonas mais densas que pudessem acumular maior teor num determinado elemento. Para além de uma homogeneização, esta operação procurou garantir que qualquer alíquota fosse representativa da amostra total.

Estudos deste género, em que são realizadas várias análises ao longo de vários meses de trabalho, e cujo objecto de estudo são amostras com teores variáveis dos elementos a estudar, exigem que se verifique uma repetibilidade muito elevada, ou seja, a mesma amostra analisada em *batches* diferentes deverá apresentar o mesmo valor, dentro de uma incerteza associada. Essa característica pode ser bem avaliada pela comparação dos resultados obtidos para os diferentes padrões, não só primários mas também secundários. Esses dados foram compilados nos seguintes gráficos da figura 10, onde no eixo dos yy se encontram representados os valores médios de $\delta^{13}\text{C}$ obtidos para cada padrão em cada *batch* realizado. Considerou-se o intervalo a 1σ como $\pm 0,2\%$, por ter sido esse o desvio padrão médio obtido para todas as medições de padrões efectuadas. Como podemos observar, a grande maioria dos valores obtidos estão dentro do intervalo a 2σ , sendo clara a melhor reprodutibilidade obtida para os padrões primários (CH3, CH6 e USGS24), cujos valores caem todos dentro do intervalo 1σ . Encontra-se, assim, demonstrada a alta reprodutibilidade que os aparelhos utilizados e os procedimentos empregues permitem alcançar.

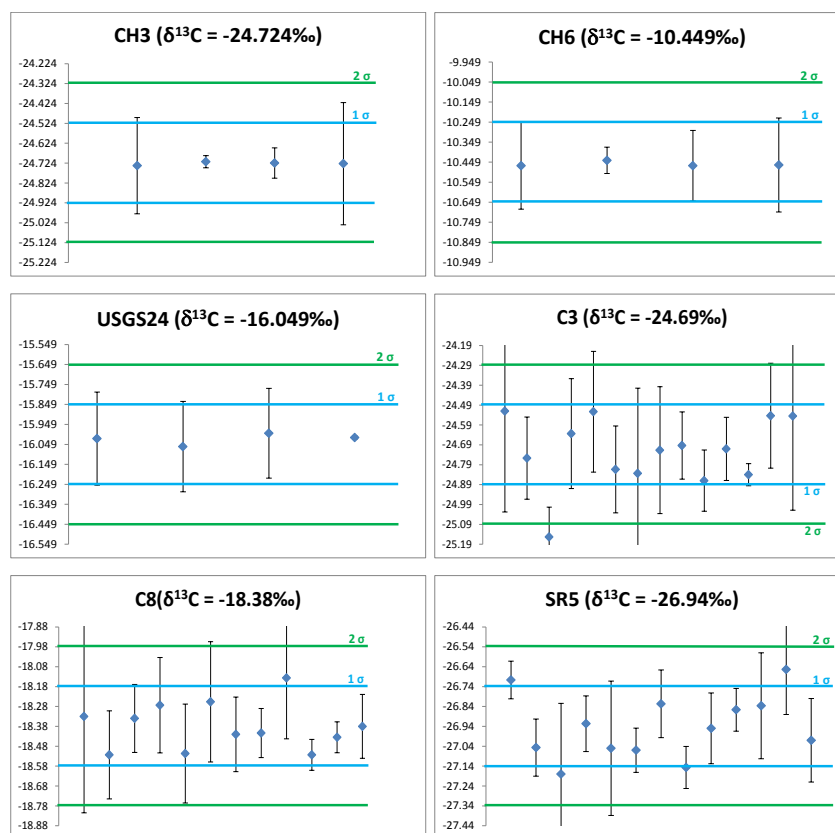


Figura 10 – Gráficos de controlo da reprodutibilidade dos resultados obtidos (CH3 – Padrão primário de celulose; CH6 – padrão primário de sacarose; USGS24 – padrão primário de grafite; C3 – padrão secundário de celulose; C8 – padrão secundário de ácido oxálico; SR5 – padrão secundário de farinha).

A escolha dos padrões teve como base a construção, após análise, de uma recta de calibração com 3 pontos, definindo um intervalo que contenha os valores obtidos pelas amostras. Ao utilizar um padrão primário como verdadeiro padrão de referência e medindo os restantes padrões, cujos valores de delta são conhecidos, como amostras, vamos obter uma medida precisa do desvio que a medição apresenta. Conhecendo esse desvio, os valores obtidos para as amostras podem ser corrigidos.

Os padrões escolhidos são agrupados em três conjuntos, cada um contendo uma amostra de cada padrão, e são medidos em três momentos diferentes: ao início, a meio e no fim do batch. Este processo garante que qualquer variação que o aparelho sofra, a nível de componentes electrónicos, e que possa vir a ter influência nos resultados obtidos, afecte também os padrões. Assim, ao calcular o desvio que os resultados apresentam com base nos valores obtidos para os padrões, estamos a incorporar essa pequena variação na correcção efectuada.

Como foi dito anteriormente, foram introduzidos brancos após as amostras cuja massa fosse mais elevada. Tal operação permitiu que qualquer porção de amostra que não tivesse sofrido combustão pudesse ser queimada, não indo influenciar a amostra seguinte, devido ao efeito de memória. Os brancos servem também para verificar o estado das colunas de combustão e redução. Quando os reagentes que as constituem são consumidos, o sinal obtido pela análise de brancos é o primeiro a ser afectado, constituindo um bom indicador da necessidade de substituição das colunas, garantindo a fiabilidade dos resultados.

Durante o *batch* são analisados, também, impulsos de gás, igual ao gás que está a ser analisado (CO₂ ou N₂). Estas análises servem, também, como indicador do funcionamento normal do aparelho.

3.3.3. DETERMINAÇÃO DOS TEORES EM CARBONO E AZOTO

Para determinar os teores em carbono (C) e azoto (N) foram preparados *batches* contendo amostras em duplicado, juntamente com amostras-padrão. O padrão utilizado nesta determinação foi a Acetanilida (C₈H₉NO), por apresentar teores em C e N proporcionais aos normalmente presentes em sedimentos (71% C e 10% N).

Uma vez obtidos os resultados da medição, estes foram corrigidos para a perda de massa ocorrida durante a descarbonatação. A quantidade de C orgânico e N da amostra inicial pré-descarbonatação é igual à quantidade medida pelo aparelho, uma vez que a descarbonatação não altera as quantidades destes elementos. No entanto, a percentagem obtida refere-se a amostras descarbonatadas, sendo necessário determinar a percentagem desses elementos na amostra inicial. Convém ainda referir que o motivo pelo qual, neste tipo de estudos, se determinam percentagens de azoto total é o facto de este ser, na maioria dos casos, essencialmente constituído por azoto orgânico. O azoto inorgânico apresenta-se sobre a forma de amoníaco (NH₃) ou ião amónio (NH₄⁺) e representa quase sempre uma percentagem mínima, o que torna qualquer perda que possa ocorrer durante o processo de pré-tratamento desprezável. Além disso, a presença deste tipo de azoto depende principalmente da capacidade de fixação das argilas, não sendo sinal da sua disponibilidade no meio e, consequentemente, da sua origem. Apenas em amostras com teores de C orgânico inferiores a 0,3% - 0,5% é que o azoto inorgânico se torna maioritário em relação ao de origem orgânica,

introduzindo, nesses casos, algum erro no valor obtido para a razão C/N (Meyers e Teranes, 2001; Waples, 1983).

3.3.4. DETERMINAÇÃO DAS RAZÕES ISOTÓPICAS

Para determinar os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ foram preparados *batches* contendo amostras em duplicado, padrões e brancos. Os padrões utilizados (Tabelas 3 e 4) foram os recomendados pela Agência Internacional de Energia Atômica bem como os padrões secundários calibrados a partir dos padrões internacionais. No caso das amostras do core AlcMac 3, uma vez que, à data das análises, ainda não havia disponíveis os padrões primários, foram utilizados os padrões secundários. Uma vez na posse dos padrões primários, procedeu-se à já referida calibração dos padrões secundários, bem como a repetições de algumas amostras, no sentido de confirmar a qualidade dos valores obtidos.

Tabela 3 – Padrões utilizados na análise isotópica de carbono.

Sondagem	Padrões			
AlcMac 3	Ureia (SR1)	Celulose (IAEA – C3)		Farinha (SR5)
CF 2	Polietileno (IAEA – CH7)	Celulose (IAEA – CH3)	Sacarose (IAEA – CH6)	Grafite (IAEA – USGS24)
BF 3	Polietileno (IAEA – CH7)	Celulose (IAEA – CH3)	Sacarose (IAEA – CH6)	Grafite (IAEA – USGS24)

Tabela 4 – Padrões utilizados na análise isotópica de azoto.

Sondagem	Padrões			
AlcMac 3	Sulfato de Amónia (IAEA-N-1)	Sulfato de Amónia (IAEA-N-2)	Nitrato de Potássio (IAEA-NO-3)	Farinha (SR5)

4. RESULTADOS

4.1. SONDAGEM ALCMAC 3

Na sondagem AlcMac 3, que atingiu os 700 cm de profundidade, foram analisadas 95 amostras, estando os dados obtidos compilados na tabela 5.

Tabela 5 – Dados globais da sondagem AlcMac 3 (Rio Alcabrichel).

Amostra	Prof. (cm)	% CaCO ₃	% TOC	% TN	C/N (%/%)	C/N (mol/mol)	δ ¹³ C (‰)	δ ¹⁵ N (‰)	Amostra	Prof. (cm)	% CaCO ₃	% TOC	% TN	C/N (%/%)	C/N (mol/mol)	δ ¹³ C (‰)	δ ¹⁵ N (‰)
1A3	5	7.7	1.0	0.10	10.9	12.7	-25.71		4A30	295	6.9	1.6	0.11	15.6	18.2	-24.53	6.52
1A15	26	7.9	1.0	0.10	10.4	12.1	-25.79		4A36	301	6.7	2.4	0.17	14.2	16.6	-25.32	6.48
1B3	33	5.0	0.9	0.09	9.7	11.3	-25.90		4A42	307	7.8	1.9	0.12	16.5	19.2	-25.00	5.56
1B12	42	7.2	0.9	0.08	10.3	12.0	-25.60		4B1	311	7.6	1.9	0.11	17.2	20.1	-24.88	5.03
1B17	46	7.1	0.7	0.08	9.5	11.0	-24.79		4B8	318	7.2	2.7	0.18	14.4	16.8	-24.41	5.10
1B22	51	9.0	0.9	0.08	10.6	12.4	-24.66		4B13		3360-3210 calBP						
1B25	54	6.7	0.7	0.07	10.1	11.7	-26.57		4B15	325	11.0	2.2	0.12	18.9	22.0	-24.25	4.90
2A5	59	7.1	0.8	0.07	11.3	13.2	-24.79		4B22	335	7.3	3.0	0.14	21.3	24.8	-24.86	4.28
2A13	68	7.0	0.6	0.06	10.9	12.7	-25.36		4B28	338	8.2	2.4	0.14	17.2	20.1	-25.60	3.93
2A23	76	4.8	0.7	0.08	8.7	10.1	-24.68		4B35	345	10.5	2.7	0.17	16.5	19.2	-25.70	3.66
2A32	84	8.7	0.6	0.06	9.3	10.9	-25.32		4B41	351	6.2	2.4	0.16	15.6	18.2	-25.78	4.45
2A39	90	5.7	0.6	0.06	9.1	10.6	-25.94		4B44	354	12.7	2.8	0.17	16.3	19.0	-25.30	4.83
2A47	97	7.6	0.7	0.08	8.6	10.0	-25.05		4C2	357	6.7	1.7	0.10	17.2	20.0	-26.85	
2A50	100	7.3	0.7	0.07	10.6	12.3	-24.24		4C2		6180-5950 calBP						
2A51	101	7.1	0.6	0.06	9.2	10.7	-24.34		4C6	361	16.8	2.6	0.17	15.4	17.9	-25.86	6.04
2A52		5840-5600 calBP							4C10	365	15.0	2.0	0.11	18.6	21.6	-25.74	4.34
2A55	104	7.4	0.7	0.07	10.3	12.0	-24.24		4C18	373	16.6	3.2	0.21	15.1	17.6	-25.97	4.54
2B2	106	7.9	0.6	0.06	9.8	11.4	-25.47		4C23	378	14.3	3.5	0.25	14.0	16.3	-25.30	4.23
2B4	108	8.4	0.6	0.06	9.1	10.6	-25.38		4C30	385	9.1	2.9	0.16	18.4	21.4	-24.75	2.97
2B12	117	6.9	0.5	0.04	12.2	14.2	-25.80		4C37	392	13.6	3.0	0.17	17.4	20.3	-24.80	3.38
2B20	126	10.3	0.5	0.04	11.1	13.0	-25.34		4C45	400	11.3	3.2	0.23	14.2	16.6	-24.67	3.68
2B23	130	8.8	0.6	0.06	9.6	11.2	-25.18		4D2	402	12.2	3.3	0.24	13.7	15.9	-24.54	4.68
2B34	142	6.9	0.5	0.05	10.4	12.2	-25.46		4D10	410	12.8	3.3	0.21	15.7	18.3	-24.82	3.62
2B40	149	7.3	0.6	0.06	10.2	11.9	-25.57		4D17	417	9.0	3.4	0.18	18.7	21.8	-25.05	3.85
2B42		4840-4860 calBP							4D24	424	7.4	4.2	0.21	20.2	23.5	-26.15	3.18
2B45	154	7.9	0.8	0.07	11.1	13.0	-24.67		4D31	431	15.0	5.0	0.33	15.1	17.6	-25.64	1.71
2B49	159	8.6	0.6	0.07	9.4	11.0	-24.12		4D37		4980-4840 calBP						
2B52	162	7.7	0.7	0.07	10.6	12.3	-24.87		4D41	441	11.5	5.0	0.22	22.7	26.4	-26.14	1.51
3A3	165	10.7	0.9	0.08	10.6	12.4	-24.40		4D44	445	13.8	4.0	0.25	16.1	18.8	-24.74	3.42
3A8	170	6.4	0.7	0.07	9.3	10.9	-26.07				Lacuna 40 cm						
3A16	178	6.9	0.6	0.06	10.8	12.5	-25.10		5B1	486	9.1	4.3	0.25	17.1	20.0	-24.88	2.14
3A24	186	3.9	0.7	0.06	11.4	13.3	-25.72		5B12	497	9.3	3.6	0.22	16.5	19.2	-25.51	2.65
3A35	196	7.5	1.1	0.09	11.8	13.8	-25.87		5B16	501	6.8	4.4	0.29	15.2	17.8	-24.78	2.37
3A40		3340-3160 calBP							5B32	517	10.7	3.6	0.23	15.8	18.4	-25.17	2.62
3A43	204	6.7	1.0	0.09	11.4	13.2	-25.77		5B39		6790-6670 calBP						
3A45	206	7.2	1.1	0.09	12.2	14.2	-26.20		5B42	527	10.5	3.8	0.24	15.5	18.1	-24.44	2.35
3B2	214	8.1	1.3	0.10	13.3	15.5	-26.62		5C1	528	7.0	1.9	0.12	16.1	18.8	-24.25	4.84
3B4	217	5.7	1.2	0.09	12.5	14.6	-26.49		5C7	536	5.1	1.5	0.09	17.2	20.0	-24.00	
3B7	221	9.3	1.4	0.09	15.1	17.6	-26.15		5C13	540	10.3	2.6	0.17	15.6	18.2	-25.35	4.48
3B12	227	7.6	0.8	0.06	12.5	14.6	-26.18		5C19	546	5.3	2.0	0.12	16.3	19.0	-23.46	4.49
3B16	232	9.6	1.1	0.09	12.6	14.6	-25.52		5C25	552	9.0	2.0	0.12	16.2	18.9	-24.24	4.14
3B20	238	7.4	1.4	0.10	13.5	15.7	-25.71		5C31	558	6.8	2.5	0.16	15.3	17.8	-24.99	4.42
3B23	242	8.5	1.2	0.09	13.0	15.1	-26.39		5C37	564	9.5	2.4	0.15	16.1	18.8	-24.38	4.21
3B29	249	8.0	1.7	0.12	13.8	16.0	-25.32		5C41	568	9.2	3.1	0.22	13.8	16.1	-25.45	3.13
3B32	253	5.5	0.8	0.07	11.8	13.8	-27.01		6A1	578	8.5	1.4	0.10	14.0	16.3	-23.81	
3B36	258	9.0	1.6	0.11	14.5	16.9	-26.15		6A11	588	5.7	0.6	0.04	16.3	19.0	-24.26	
3B42	265	7.5	1.3	0.11	12.6	14.7	-25.49		6A26	614	4.2	0.6	0.03	17.4	20.3	-23.61	
4A1	266	6.8	1.4	0.11	12.5	14.5	-25.51		6A43	633	6.1	0.8	0.04	17.0	19.8	-23.40	
4A11	276	6.0	1.7	0.13	12.8	14.9	-25.50	6.86	6A48	638	6.0	0.8	0.04	20.3	23.6	-24.79	
4A18	283	7.3	2.0	0.16	12.4	14.5	-25.41	6.73	6A60	650	8.3	0.9	0.06	15.8	18.5	-24.22	
4A22		1920-1810 calBP							6A70	664	7.7	1.2	0.07	18.8	22.0	-25.15	
4A23	288	5.3	1.4	0.08	16.4	19.1	-24.56		6A93	699	9.0	0.8	0.05	16.2	18.9	-24.29	

A percentagem de carbonatos, obtida após o pré-tratamento, varia entre 3,9% e 16,8%, com uma média de 8,4% (Figura 11). Esta apresenta valores entre 5% e 11% dos 700 cm aos 486 cm. Entre os 445 cm e os 325 cm verifica-se uma zona de grande variação, com diminuições e aumentos sucessivos do teor em carbonatos, sendo neste intervalo que se atinge a percentagem máxima (valores entre 6% e 17%). A partir dos 325 cm e até à superfície voltamos a encontrar teores bastante próximos dos verificados na zona mais profunda da sondagem, com teores entre os 4% e 11%.

Pela análise elementar, obtiveram-se percentagens de carbono orgânico total (TOC) entre 0,5% e 5,0%, com um valor médio de 1,7% (Figura 11), e de azoto total (TN) entre 0% e 0,3%, com a média em 0,1% (Figura 11). Entre os 700 e os 580 cms a percentagem de carbono orgânico não ultrapassa 1%, verificando-se uma subida até cerca de 4% até à lacuna. Entre os 430 cm e os 200 cm, o teor em TOC diminui até cerca de 1%, mantendo essa percentagem até à superfície. A variação da percentagem de azoto apresenta um perfil idêntico ao da variação de TOC, sendo as percentagens máximas atingidas no mesmo intervalo.

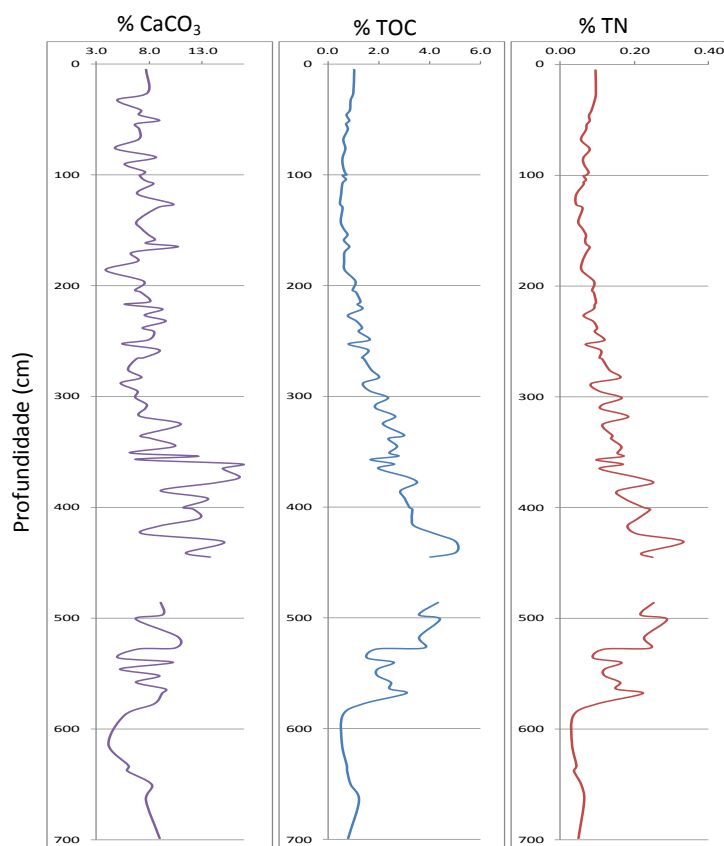


Figura 11 – Variação em profundidade das percentagens em CaCO₃, Carbono Orgânico e Azoto Total da sondagem AlcMac 3.

Para o C/N (%/%) (Figura 12), foram obtidos valores entre 8,6 e 22,7, com uma média de 13,9, enquanto que o C/N molar (Figura 12) varia entre 10 e 26,4, com uma média de 16,2.

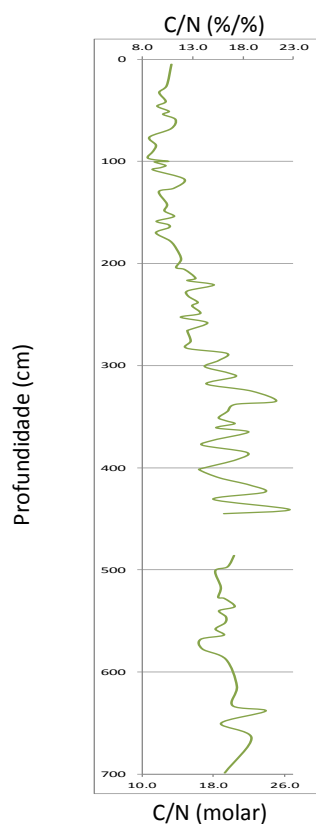


Figura 12 – Variação em profundidade da razão C/N (%/%) e molar) da sondagem AlcMac 3.

Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ estão compreendidos entre -27,0‰ e -23,4‰ (Figura 13), com média de -25,2‰, enquanto que o $\delta^{15}\text{N}$ variou entre 1,5‰ e 6,9‰, com valor médio de 4,1‰ (Figura 13).

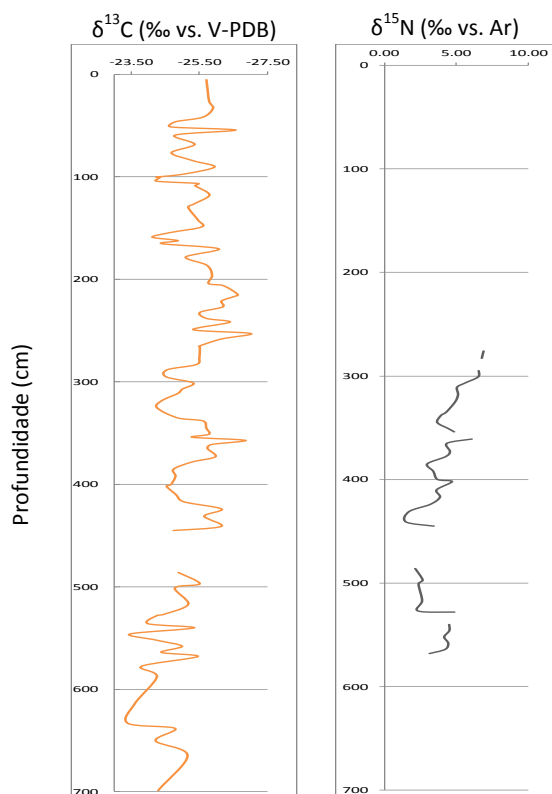


Figura 13 – Variação em profundidade dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ da sondagem AlcMac 3.

No sentido de enquadrar cronologicamente os possíveis eventos registados na coluna sedimentar, foram realizadas 8 datações, por AMS, que se encontram na tabela 6 e já indicadas na tabela 5.

Tabela 6 – Datações realizadas para o core AlcMac 3.

Prof. (cm)	Ref. Interna	Ref. Beta	Tipo de Amostra	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	Data Convencional (BP)	Data Calibrada (2 σ)*	
						cal BP	cal BC/AD
101	2A51	308926	Sedimento Orgânico	-23.6	4950 \pm 40	5597 – 5748 (0.984846) 5832 – 5842 (0.015154)	3893 – 3883 cal BC (0.015154) 3799 – 3648 cal BC (0.984846)
151	2B42	308927	Sedimento Orgânico	-25.3	4200 \pm 30	4627 – 4762 (0.715033) 4789 – 4794 (0.006209) 4796 – 4842 (0.0278758)	2893 – 2847 cal BC (0.278758) 2845 – 2840 cal BC (0.006209) 2813 – 2678 cal BC (0.004519)
201	3A40	313437	Sedimento Orgânico	-25.7	3030 \pm 30	3084 – 3088 (0.004519) 3145 – 3151 (0.006414) 3157 – 3345 (0.989067)	1396 – 1208 cal BC (0.989067) 1202 – 1196 cal BC (0.006414) 1139 – 1135 cal BC (0.004519)
287	4A22	306108	Sedimento Orgânico	-25.3	1910 \pm 30	1740 – 1757 (0.021431) 1777 – 1803 (0.028778) 1809 – 1929 (0.949791)	21 – 141 cal AD (0.949791) 147 – 173 cal AD (0.028778) 193 – 210 cal AD (0.021431)
323	4B13	313438	Sedimento Orgânico	-24.2	3060 \pm 30	3210 – 3361 (1.)	1412 – 1261 cal BC (1.)
357	4C2	308928	Sedimento Orgânico	-26.0	5290 \pm 30	5951 – 5962 (0.023546) 5990 – 6182 (0.976454)	4233 – 4041 cal BC (0.976454) 4013 – 4002 cal BC (0.023546)
437	4D37	306109	Macrorrestos vegetais	-25.2	4350 \pm 40	4843 – 4980 (0.915152) 5005 – 5038 (0.084848)	3089 – 3056 cal BC (0.084848) 3031 – 2894 cal BC (0.915152)
524	5B39	313439	Sedimento Orgânico	-24.6	5910 \pm 30	6664 – 6793 (1.)	4844 – 4715 cal BC (1.)

*Datas calibradas fazendo uso do programa CALIB 6.0.1 (STUIVER e REIMER, 1993) e com base na curva IntCal09 (REIMER *et al.*, 2009).

4.2.SONDAGEM CF 2

Na sondagem CF 2, que atingiu os 491 cm de profundidade, foram analisadas 53 amostras, estando os dados obtidos compilados na tabela 7.

Tabela 7 – Dados globais da sondagem CF 2 (Rio Alcabrichel).

Amostra	Prof (cm)	% CaCO ₃	% TOC	% TN	C/N (%/%)	C/N (mol/mol)	δ ¹³ C (‰)
1.18	26	9.1	0.9				-27.03
1.20	28	9.0	0.7	0.06	10.9	12.7	-25.57
1.23	34	8.8	1.0				-27.16
1.27	40	6.8	1.0				-26.66
1.27	<i>Moderno</i>						
1.30	44	8.3	0.6				-26.45
1.32	47	7.4	0.7				-25.96
1.34	50	8.1	0.6				-26.12
2.3	63	6.6	0.7	0.07	10.0	11.7	-26.35
2.7	71	6.4	0.7				-25.59
2.14	83	6.5	0.7				-26.34
2.18	88	6.0	0.7	0.07	10.7	12.5	-25.16
2.19	<i>680 - 560 calBP</i>						
2.21	93	13.4	0.7	0.06	11.1	13.0	-25.94
2.24	99	5.3	0.5				-24.32
2.27	102	14.1	0.8	0.05	14.7	17.1	-25.30
2.34	115	2.5	0.7				-25.52
2.37	119	5.4	1.3	0.11	11.3	13.2	-25.64
2.41	127	5.1	0.8				-24.84
2.44	130	5.0	0.8	0.06	13.2	15.4	-24.73
2.45	<i>430 calBP - Moderno</i>						
3.1	136	5.7	0.3				-25.13
3.9	148	7.6	0.2				-25.09
3.19	162	6.8	0.2				-24.83
3.26	171	6.8	0.5	0.05	9.9	11.6	-24.58
3.35	184	6.4	0.8				-24.59
3.35	<i>1870 - 1710 calBP</i>						
3.38	187	8.8	0.9	0.07	12.3	14.3	-25.90
3.41	191	5.4	0.6	0.05	13.0	15.2	-24.70
3.44	197	7.4	0.8				-26.05
3.53	209	6.8	0.4	0.03	12.5	14.6	-25.21
3.59	216	7.1	0.7	0.05	14.2	16.6	-24.72
3.60	<i>2060 - 1890 calBP</i>						
3.62	222	6.6	0.5				-25.24
4.3	234	5.7	0.5				-25.73
4.12	245	6.6	1.1				-26.02
4.21	257	6.7	0.6				-25.22
4.30	268	4.8	0.4				-25.90
4.39	279	5.9	0.5				-25.83
4.48	291	7.3	0.5				-25.30
4.57	302	5.1	0.2				-25.56
4.66	312	5.7	0.2	0.02	12.0	14.0	-24.89
4.75	325	8.0	0.2				
5.2	333	9.6	0.2				-25.52
5.11	349	7.3	0.2				-25.22
5.20	365	6.7	0.1				-25.78
5.29	381	8.4	0.2				-26.33
5.38	396	7.2	0.1				-26.05
5.44	405	7.4	0.2	0.02	10.0	11.7	
5.47	412	8.5	0.1				-27.12
5.56	428	7.6	0.2				-27.84
5.62	437	5.8	0.3	0.02	18.5	21.6	-25.25
5.65	444	6.0	0.2				-26.63
5.74	459	7.3	0.4				-26.88
5.77	463	9.5	0.6	0.05	13.8	16.1	-25.08
5.83	475	11.5	1.1				-25.79
5.92	491	10.7	1.9	0.13	14.3	16.7	-23.91

Os valores obtidos para a percentagem de carbonatos (Figura 14) variam entre 2,5% e 14,1%, com um valor médio de 7,3%. Entre os 491 cm e os 430 cm verificou-se uma diminuição deste teor, a partir dos quais a sua variação foi quase nula, com excepção do troço entre os 115 cm, onde se verificou o mínimo absoluto, e os 90 cm, com 2 picos onde se obtiveram os 2 valores mais elevados.

Em relação à percentagem de carbono orgânico total (Figura 14), esta sofreu uma diminuição entre os 491 e os 460 cms, a partir dos quais se manteve constante até aos 300 cm. Entre os 300 cm e os 100 cm os valores sobem novamente, verificando-se a ocorrência de 3 picos, sensivelmente aos 245 cm, 190 cm e 119 cm, ao serem alcançados valores a rondar 1%. No geral, os teores de TOC variam entre 0,1% e 1,9%, com um valor médio de 0,6%. No que diz respeito ao azoto total (Figura 14), apenas cerca de 15 amostras apresentaram teores mensuráveis. Ainda assim, e apesar disso, o perfil obtido assemelha-se bastante ao do gráfico da variação da %TOC, com a mesma diminuição inicial e com a existência de 2 picos. O valor máximo obtido foi de 0,13%, tendo a média se situado nos 0,06%.

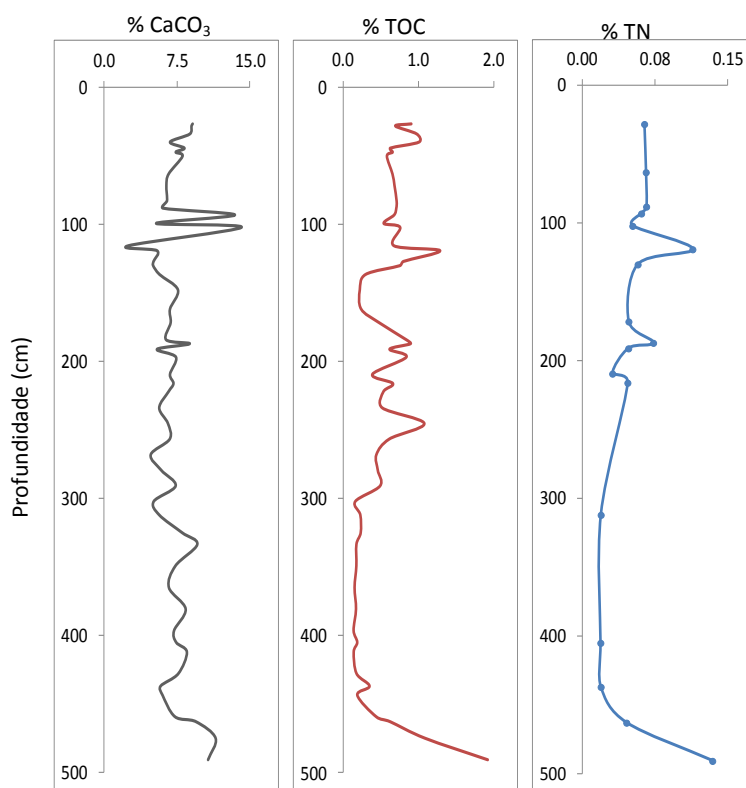


Figura 14 – Variação em profundidade das percentagens em CaCO₃, Carbono Orgânico e Azoto Total da sondagem CF 2.

Os valores obtidos para a razão C/N (%/%) (Figura 15) variaram entre 9,9% e 18,5%, com um valor médio de 12,5%, enquanto a razão C/N (molar) (Figura 15) variou entre 11,6% e 21,6%, com um valor médio de 14,6%. De salientar a existência de um pico aos 437 cm.

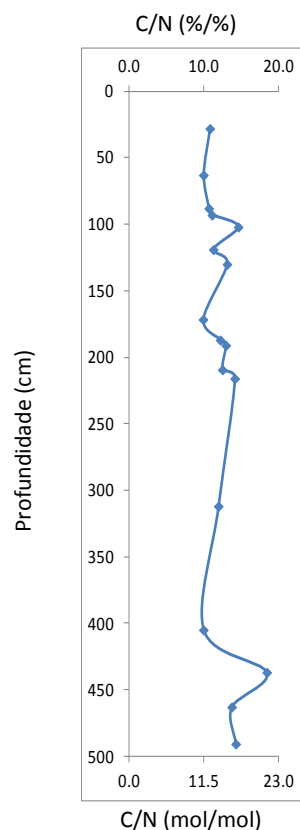


Figura 15 – Variação em profundidade da razão C/N (%/%) e molar) da sondagem CF 2.

A representação gráfica da variação da razão isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}$) (Figura 16) permite identificar três zonas distintas. Dos 491 cm aos 412 cm verifica-se uma diminuição do valor deste parâmetro, passando de -23.91‰ (máximo absoluto) para o mínimo absoluto de -27.12‰. Em seguida observa-se um aumento gradual entre os 412 cm e os 171 cm, até aos -24.58‰, ao qual se sucede, novamente, uma diminuição até à superfície. O valor médio obtido para todas as medições foi de -25.66‰.

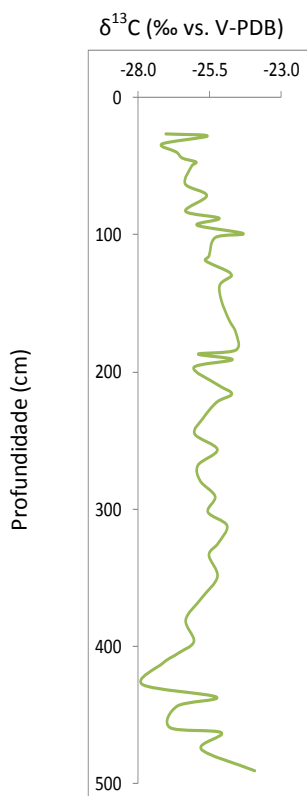


Figura 16 – Variação em profundidade dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ da sondagem CF 2.

Foram ainda realizadas 5 datações, por AMS, encontrando-se as datas obtidas, já indicadas na tabela 7, compiladas na tabela 8.

Tabela 8 – Datações realizadas para o core CF 2.

Prof. (cm)	Ref. Interna	Ref. Beta	Tipo de Amostra	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	Data Convencional (BP)	Data Calibrada (2 σ)*	
						Cal BP	Cal BC/AD
40	1.27	322976	Sedimento Orgânico	-26.6	111.2 \pm 0.4 pMC	Moderno (posterior a 1950)	
90	2.18	322977	Sedimento Orgânico	-25.7	660 \pm 30	558 - 603 (0.501786) 628 - 672 (0.498214)	1278 - 1322 cal AD (0.498214) 1347 - 1392 cal AD (0.501786)
132	2.44	322978	Sedimento Orgânico	-24.2	250 \pm 30	0 - 11 (0.032668) 150 - 186 (0.22172) 270 - 324 (0.593561) 363 - 366 (0.002419) 376 - 428 (0.149632)	1522 - 1574 cal AD (0.149632) 1584 - 1587 cal AD (0.002419) 1626 - 1680 cal AD (0.593561) 1764 - 1800 cal AD (0.22172) 1939 - 1950 cal AD (0.032668)
184	3.35	322979	Sedimento Orgânico	-24.8	1840 \pm 30	1708 - 1833 (0.933996) 1840 - 1865 (0.066004)	85 - 110 cal AD (0.066004) 117 - 242 cal AD (0.933996)
218	3.59	322980	Sedimento Orgânico	-24.3	2020 \pm 30	1892 - 2055 (1.)	106 cal BC - 58 cal AD (1.)

*Datas calibradas fazendo uso do programa CALIB 6.0.1 (STUIVER e REIMER, 1993) e com base na curva IntCal09 (REIMER *et al.*, 2009).

4.3.SONDAGEM BF 3

Na sondagem BF 3, que atingiu os 568 cm de profundidade, foram analisadas 73 amostras, estando os dados obtidos compilados na tabela 9.

Tabela 9 – Dados globais da sondagem BF 3 (Ribeira de Bensafrim).

Amostra	Prof. (cm)	% CaCO ₃	% TOC	% TN	C/N (%/%)	C/N (mol/mol)	δ13C (‰)	Amostra	Prof. (cm)	% CaCO ₃	% TOC	% TN	C/N (%/%)	C/N (mol/mol)	δ13C (‰)
1.1	14	22.8	0.83	0.10	8.6	10.1	-25.06	4.6	186	18.2	0.84	0.08	10.3	12.0	-21.84
1.4	18	23.5	0.72	0.08	8.7	10.1	-25.24	4.6	186	4080 - 3830 calBP					
1.7	22	10.1	0.76	0.08	9.1	10.6	-24.61	4.10	189	19.4	1.50	0.09	17.0	19.9	-23.00
1.10	27	5.0	1.18	0.13	9.3	10.8	-23.36	4.14	193	24.3	0.65	0.08	8.0	9.3	-22.56
1.14	32	9.6	1.70	0.20	8.6	10.1	-23.51	4.19	198	20.0	0.74	0.09	8.4	9.8	-21.07
1.17	36	10.8	2.09	0.26	8.2	9.6	-24.37	4.25	204	21.5	0.54	0.07	8.3	9.7	-19.66
1.20	40	16.8	3.98	0.52	7.7	9.0	-24.12	4.30	209	21.2	0.59	0.05	11.8	13.7	-19.28
1.24	46	7.8	1.41	0.13	10.8	12.6	-20.16	4.35	214	19.1	0.57	0.06	9.3	10.8	-20.61
1.27	50	4.1	0.86	0.07	12.6	14.7	-19.05	4.40	218	18.6	0.55	0.06	9.4	10.9	-20.51
1.30	54	13.0	1.87	0.17	11.3	13.2	-19.41	4.45	223	23.3	0.60	0.05	12.8	14.9	-20.34
1.33	60	14.9	0.78	0.09	8.8	10.2	-23.47	4.50	228	16.6	0.68	0.07	10.0	11.7	-20.25
2.1	63	9.0	1.49	0.13	11.0	12.9	-20.99	5.1	232	20.2	0.79	0.06	14.1	16.5	-20.39
2.3	67	7.4	1.54	0.17	9.1	10.6	-24.48	5.3	236	20.6	0.53	0.03	16.8	19.5	-20.57
2.8	72	24.7	0.62	0.07	8.3	9.7	-24.70	5.5	240	20.0	0.52	0.04	13.0	15.2	-19.84
2.13	77	13.9	1.12	0.14	8.3	9.7	-24.51	5.7	244	22.2	0.54	0.04	14.0	16.3	-20.02
2.18	82	13.1	1.10	0.12	8.9	10.4	-24.42	5.9	249	20.0	0.38	0.02	15.7	18.3	-20.48
2.23	87	12.6	0.83	0.11	7.7	9.0	-24.91	5.11	253	18.2	0.47	0.05	9.5	11.1	-20.28
2.28	92	11.1	0.65	0.10	6.8	7.9	-24.35	5.13	257	20.5	0.33	0.02	21.0	24.5	-19.85
2.31	95	2970 - 2780 calBP						5.15	261	19.2	0.08	0.00			
2.33	97	11.0	0.54	0.08	6.7	7.8	-24.19	5.17	265	21.3	0.17	0.02	10.5	12.2	
2.38	102	10.8	0.57	0.08	7.0	8.1	-23.83	5.20	271	25.4	0.07	0.01	10.0	11.7	
2.38	102	2870 - 2750 calBP						Lacuna							
2.43	107	11.4	0.48	0.08	6.2	7.2	-22.15	6.2	504	12.6	0.45	0.03	17.3	20.2	-18.98
2.46	110	3160 - 2880 calBP						6.4	508	17.5	0.41	0.02	16.7	19.4	-19.05
3.2	112	22.5	0.68	0.08	8.7	10.1	-25.05	6.6	512	8.3	0.17	0.00			
3.7	117	14.3	1.00	0.11	9.1	10.6	-24.78	6.8	516	14.3	0.33	0.02	19.0	22.2	
3.12	123	11.8	0.79	0.10	7.8	9.1	-24.81	6.1	520	26.9	0.23	0.01	32.0	37.3	
3.14	125	3340 - 3070 calBP						6.12	524	28.2	0.20	0.01	28.0	32.7	
3.16	127	10.6	0.54	0.09	5.8	6.8	-24.13	6.14	528	33.5	0.17	0.00			
3.21	132	9.9	0.45	0.09	5.2	6.1	-22.55	6.16	532	31.7	0.46	0.03	17.0	19.8	-21.63
3.26	138	8.3	1.10	0.12	8.9	10.4	-20.62	6.18	536	26.4	0.46	0.03	15.8	18.4	-22.71
3.30	142	8.7	1.49	0.14	10.5	12.2	-20.49	6.2	540	27.6	0.44	0.03	15.3	17.8	-22.33
3.35	147	10.1	1.52	0.14	10.7	12.4	-20.50	6.22	544	31.5	0.39	0.02	19.0	22.2	-21.90
3.40	153	11.6	1.57	0.16	9.9	11.5	-20.16	6.24	548	29.7	0.58	0.04	16.4	19.1	-21.79
3.44	157	27.5	1.37	0.14	9.6	11.2	-21.02	6.26	552	28.7	0.57	0.04	16.0	18.7	-23.42
3.47	160	3680 - 3460 calBP						6.28	556	24.7	0.77	0.05	14.6	17.0	-23.25
3.49	162	29.2	0.27	0.03	8.8	10.2	-22.02	6.3	561	29.2	0.38	0.04	10.8	12.6	-23.04
3.54	168	27.2	0.48	0.04	11.3	13.2	-21.82	6.31	563	27.3	0.63	0.04	14.3	16.7	-22.82
4.1	174	27.1	0.70	0.06	12.2	14.2	-20.68	6.32	565	20.2	0.89	0.06	14.0	16.3	-22.81
4.1	174	3690 - 3480 calBP						6.33	568	17.4	1.30	0.11	12.1	14.1	-21.18
4.3	178	26.8	0.59	0.04	14.8	17.2	-21.84								

No troço compreendido entre os 568 cm e os 528 cm observamos um aumento na percentagem de carbonatos (Figura 17), seguido de uma diminuição brusca até aos 504 cm. Após a lacuna, são identificáveis duas zonas distintas. A primeira compreendida entre os 271 cm e os 157 cm, com valores a rondar os 20 %, e a segunda, entre os 157 cm e a superfície, com valores a rondar os 15%. A percentagem de CaCO_3 obtida variou entre 4% e 33.5%, tendo a média se situado nos 18.6%.

Em relação ao teor de carbono orgânico total (Figura 17), este apresentou valores a rondar os 0.5% entre os 568 cm e os 504 cm. Após a lacuna, subiu ligeiramente para valores de cerca de 1%, com excepção de um pico situado aos 40 cm, onde se obteve 4%.

A variação do teor em azoto total (Figura 17) apresenta um perfil idêntico ao do TOC, apresentando também um pico aos 40 cm, onde se verifica um valor de 0,52%, valor máximo atingido, tendo este teor variado entre este valor e 0.

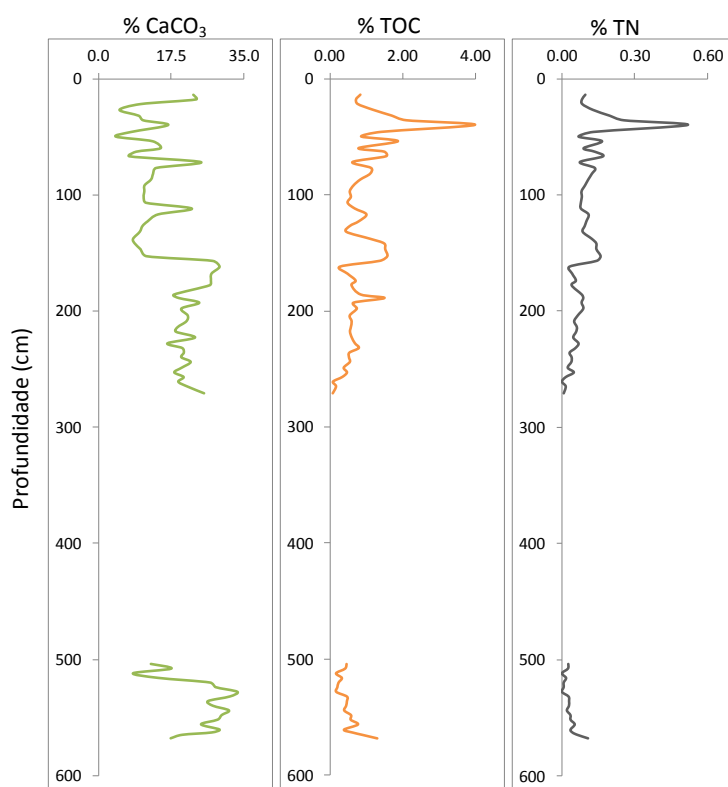


Figura 17 – Variação em profundidade das percentagens em CaCO_3 , Carbono Orgânico e Azoto Total da sondagem BF 3.

A variação da razão C/N apresenta uma tendência de subida no troço compreendido entre os 568 cm e os 504 cm, enquanto que entre os 271 cm e a superfície se verifica uma diminuição gradual ligeira. Os valores de C/N (%/%) (Figura 18) variaram entre 5 e 32, com um valor médio de 12, enquanto que para a razão C/N (mol/mol) (Figura 34) se verificou uma variação entre 6 e 37, com um valor médio de 13.7.

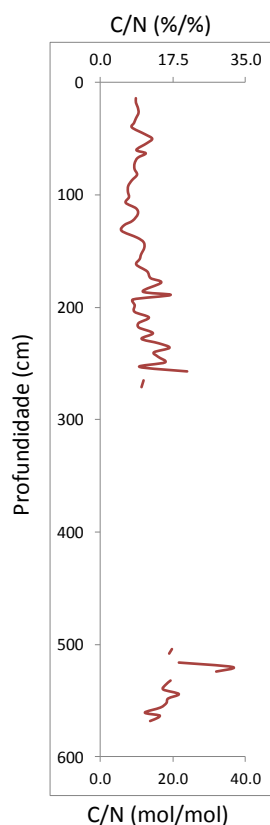


Figura 18 – Variação em profundidade da razão C/N (%/% e molar) da sondagem BF 3.

Os valores obtidos para a razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}$) (Figura 19) no troço compreendido entre os 568 cm e os 532 cm rondam os -22‰. Imediatamente antes da lacuna (508 cm – 504 cm) verificou-se o máximo absoluto (-18.98 ‰). Após a lacuna verifica-se uma tendência para a diminuição dos valores deste parâmetro, apenas interrompida por um pico aos 50 cm.

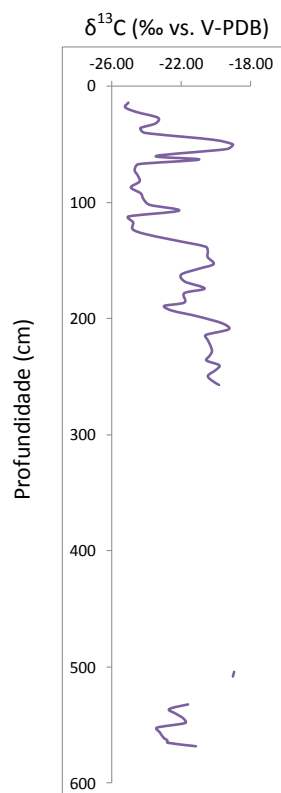


Figura 19 – Variação em profundidade dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ da sondagem BF 3.

Não foi possível realizar datações para esta sondagem em particular. No entanto, Araújo-Gomes (2010) apresentou datas obtidas a partir de uma sondagem contígua (Lagos.Conv. – 20 cm de distância) à estudada neste trabalho, datas essas já indicadas na tabela 9 e compiladas na tabela 10.

Tabela 10 – Datações realizadas para a sondagem Lagos.Conv., contíguo a BF 3.

Prof. Média** (cm)	Ref. Interna Sond. Lagos.Conv.	Tipo de Amostra	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	Data Convencional (BP)	Data Calibrada (2σ)*	
					Cal BP	Cal BC/AD
95	B11-13	Sedimento Orgânico	-22.2	2780 \pm 40	2778 – 2966 (1.)	1017 – 829 cal BC (1.)
102	B16-18	Sedimento Orgânico	-21.3	2700 \pm 40	2749 – 2868 (1.)	919 – 800 cal BC (1.)
110	B22-33	Sedimento Orgânico	-18.8	2800 \pm 40	2789 – 2999 (1.)	1050 – 840 cal BC (1.)
125	B34-44	Sedimento Orgânico	-19.3	3000 \pm 40	3072 – 3335 (1.)	1386 – 1123 cal BC (1.)
160	C1-26	Sedimento Orgânico	-20.5	3330 \pm 40	3464 – 3642 (0.968848) 3664 – 3683 (0.031152)	1734 – 1715 cal BC (0.031152) 1693 – 1515 cal BC (0.968848)
174	C30-40	Sedimento Orgânico	-20.5	3360 \pm 40	3480 – 3543 (0.181203) 3549 – 3691 (0.818797)	1742 – 1600 cal BC (0.818797) 1594 – 1531 cal BC (0.181203)
186	C41-48	Sedimento Orgânico	-19.0	3610 \pm 40	3830 – 4000 (0.929414) 4035 – 4080 (0.070586)	2131 – 2086 cal BC (0.070586) 2051 – 1881 cal BC (0.929414)

*Datas calibradas fazendo uso do programa CALIB 6.0.1 (STUIVER e REIMER, 1993) e com base na curva IntCal09 (REIMER *et al.*, 2009).

**Note-se que estas amostras tinham diversas espessuras (vários centímetros como, por exemplo, a B 22-33 (11 cm) ou a C1-26 (26 cm)).

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1. SONDAGEM ALCMAC 3

Este subcapítulo é dedicado à interpretação dos resultados obtidos para a sondagem AlcMac 3. No entanto, essa interpretação encontra-se limitada pelas datações por radiocarbono efectuadas para esta sondagem, condicionando qualquer conclusão que se possa retirar da informação recolhida, como será explicado mais adiante. Assim, toda a interpretação aqui efectuada resume-se a um exercício teórico que pretende demonstrar como devem ser tratados os dados em estudos do género e que tipo de conclusões podem deles ser retiradas.

Deverá notar-se que a sondagem AlcMac 3 apresenta uma lacuna no seu registo, entre os 445 cm e os 486 cm, provocada pela perda de material durante a recolha.

A variação da percentagem de carbonatos, carbono orgânico e azoto total parece indicar três fases distintas de acumulação (Figura 20). No caso dos carbonatos, durante a primeira fase observou-se uma ligeira diminuição até aos 588 cm, seguida de um ligeiro aumento. Após a lacuna, observa-se uma diminuição considerável da sua percentagem, constituindo esta a segunda fase, sendo a terceira caracterizada por pouca variação deste parâmetro.

Nos casos do carbono orgânico e do azoto total, estes apresentam perfis idênticos, com uma fase inicial de aumento dos seus teores, uma segunda fase, após a lacuna, de diminuição e uma terceira fase de pouca ou mesmo nenhuma variação das suas percentagens.

Observa-se que os sedimentos são, essencialmente, argilosos havendo, no entanto, episódios esporádicos e com duração variável de aumento da percentagem de siltes e areias (Figura 21).

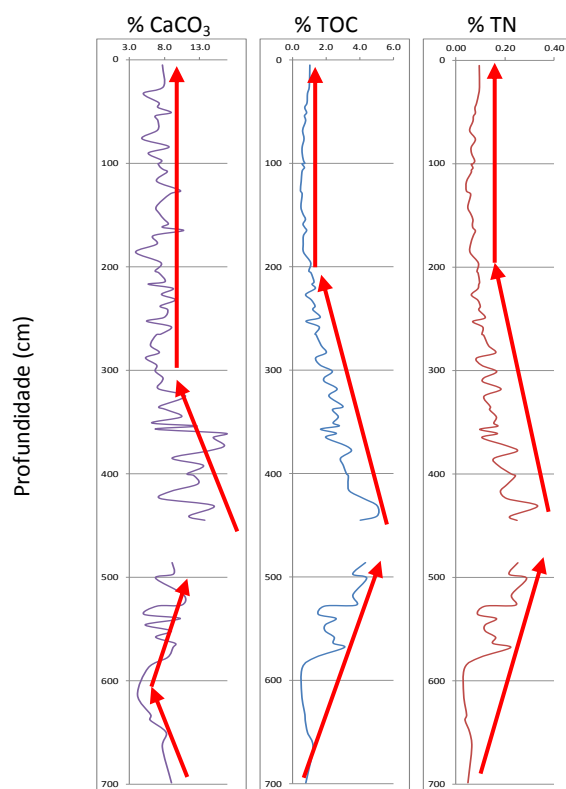


Figura 20 – Fases de acumulação de CaCO_3 , Carbono Orgânico, Azoto Total da sondagem AlcMac 3.

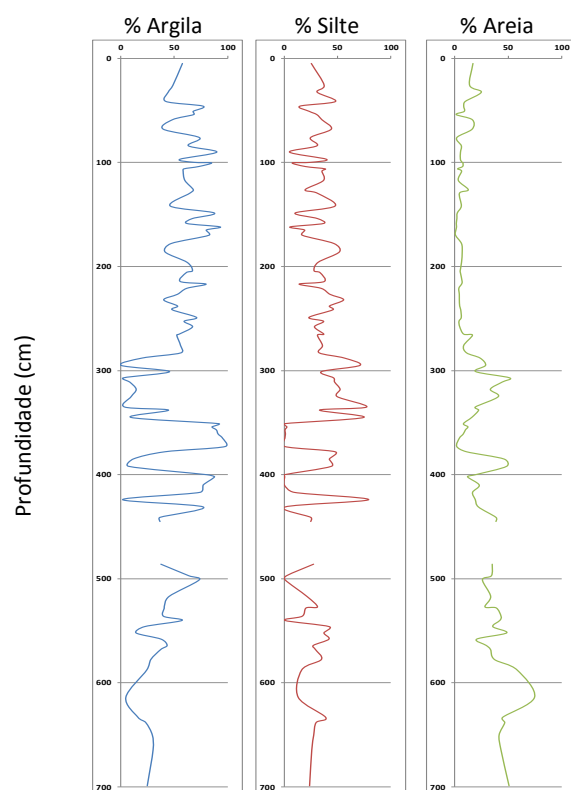


Figura 21 – Variação em profundidade das percentagens de Argila, Silte e Areia das amostras analisadas da sondagem AlcMac 3.



Figura 22 – Variação em profundidade das percentagens de Argila, Silte e Areia de toda a sondagem AlcMac 3.

A fracção carbonatada contida nos sedimentos estuarinos pode ter duas origens: autóctone, de contribuição bioclástica fluvial, ou alóctone, resultante da entrada do mar na zona estuarina. Vários autores relacionam o aumento do teor em carbonatos em sedimentos com o aumento da influência marinha, quer devido à presença de foraminíferos planctónicos, quer por a água salgada conter uma grande concentração de sais, incluindo carbonatos que podem precipitar. No entanto, este também pode ter origem em espécies foraminíferas de água doce, bem como resultar da dissolução pela água das rochas calcárias da bacia.

O teor em carbono e azoto tende a ser mais elevado junto à superfície das estruturas sedimentares, em virtude da matéria orgânica, tendo sido depositada mais recentemente, ainda se encontrar numa fase inicial do seu processo de decomposição. Ainda assim, caso se observem condições excepcionais de conservação, como por exemplo ambientes com forte carácter redutor, é possível que se registem teores mais elevados em profundidade do que à

superfície, como parece ser o caso desta sondagem. Em ambientes com taxas de sedimentação elevadas também se podem registar aumentos do teor em C em profundidade, uma vez que a oxidação da matéria orgânica é impedida pela rápida sedimentação destes materiais. Pode ser ainda feita uma correlação entre o teor em matéria orgânica e a granulometria do sedimento, visto que a presença de argilas favorece a sua retenção. No entanto, observando a figura 19, essa correlação entre picos de argila e de C orgânico não se verifica.

Os valores obtidos para a percentagem de azoto apresentaram-se baixos, facto que pode afectar os valores calculados para a razão C/N, uma vez que pode indicar a ocorrência de processos diagenéticos selectivos. Um factor muito importante para a preservação de N em sedimentos é o teor em água que estes apresentem, que, por sua vez, está relacionado com o caudal fluvial. Estudos publicados comprovam a correlação entre períodos de seca e o aumento do teor em nitratos (NO_3^-) nos sedimentos, enquanto que períodos de cheias favorecem a ocorrência do ião amónia (NH_4^+). Nos sedimentos estudados, o azoto medido é, essencialmente, de natureza orgânica, uma vez que a representação TN vs. TOC (azoto vs. carbono orgânico) (Figura 23) apresenta uma correlação bastante elevada. Além disso, os compostos inorgânicos que possam estar presentes nos sedimentos são eliminados na fase de pré-tratamento. Assim se explica que sedimentos estuarinos apresentem valores de N mais baixos, uma vez que raramente sofrem períodos de seca, enquanto que são muito frequentes episódios de cheias, condições ideais para a ocorrência de processos de desnitrificação. Consoante o teor de água disponível, assim ocorre a transformação de azoto orgânico (NO_3^-) em inorgânico (NH_4^+).

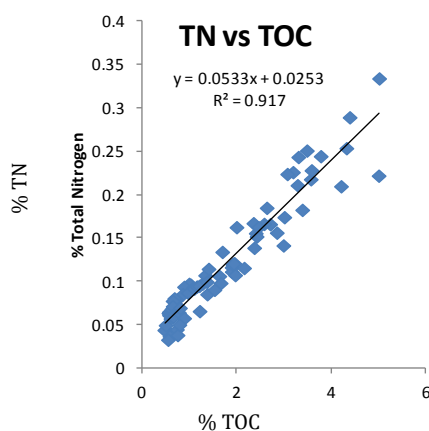


Figura 23 – Gráfico de correlação entre as percentagens de Carbono Orgânico e Azoto Total da sondagem AlcMac 3.

A representação gráfica dos valores de TOC vs. TN permite verificar que estes apresentam uma boa correlação ($r^2 = 0.917$) (Figura 23). Esta correlação é, como já foi dito, indicativa de que o azoto medido é essencialmente de natureza orgânica. Este facto é fundamental para permitir a utilização da razão C/N como indicador de origem da matéria orgânica.

A análise dos valores calculados para a razão C/N (%/% e molar) permite identificar duas zonas distintas. Dos 700 cm aos 200 cm registam-se valores médios de 16 e 18,7 (C/N (%/%) e C/N molar respectivamente), consistente com matéria orgânica de origem terrestre (plantas terrestres C3 e C4). A partir dos 200 cm o valor médio baixa, podendo indicar matéria orgânica terrestre (carbono orgânico particulado de água doce) ou marinha (carbono orgânico particulado de água salgada), como explicado no ponto 1.2 (página 4).

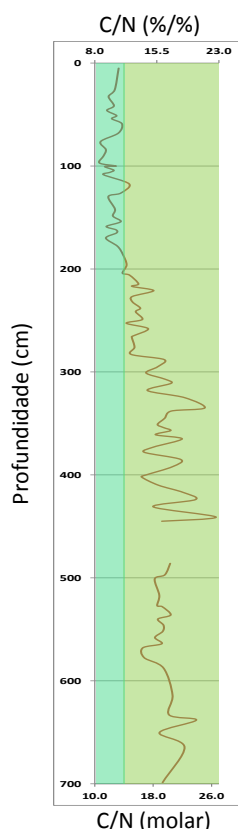


Figura 24 – Análise da variação em profundidade da razão C/N (%/% e molar) da sondagem AlcMac 3.

Pela análise do gráfico representativo da variação da composição isotópica $\delta^{13}\text{C}$ ao longo da sondagem (Figura 25) podemos dividi-la em 3 zonas distintas. Dos 700 cm até à lacuna, este parâmetro sofre um ligeiro aumento, apresentado um valor médio de -24,5 ‰. Após a lacuna regista-se uma zona de grande variação, com descidas e subidas sucessivas.

Um registo deste tipo pode indicar mudanças sucessivas do ambiente dominante, no que à origem de matéria orgânica diz respeito. No troço superior da sondagem, os valores tornam a apresentar variações mais pequenas, centrando-se em torno dos -25,0 ‰. Este perfil aparenta indicar que, inicialmente, estaríamos perante um ambiente com uma interacção fluvio-marinha mais equilibrada, ao qual se seguiu um período de transição até se atingir o ambiente existente actualmente, em que a influência marinha não é tão evidente, sobrepondo-se, claramente, a componente terrestre.

Pelos motivos já descritos no capítulo referente ao procedimento experimental, apenas se procedeu à medição de $\delta^{15}\text{N}$ nas amostras mais ricas nesse elemento. Os valores obtidos apontam para um ambiente predominantemente terrestre, mas o facto de não ter sido possível obter um registo contínuo deste parâmetro, retira-lhe alguma importância. Ainda assim, os valores obtidos aproximam-se mais dos característicos de ambientes terrestres do que marinhos.

Efectuou-se igualmente o cálculo da percentagem de influência terrestre, tendo esta variado entre 40% e 100%, com valor médio de 70% (Figura 20), com recurso à equação de Schulz e Calder (1976). Estes resultados apontam para a predominância deste ambiente, em oposição ao marinho. Apesar disso, o facto da percentagem calculada ser mais baixa nas amostras mais profundas, que obtiveram valores de $\delta^{13}\text{C}$ mais elevados (alguns com valores tipicamente marinhos), parece indicar que a actual dominância terrestre foi, em tempos, menos intensa, ou, por outro lado, que as condições ambientais existentes permitiam que o ambiente marinho pudesse influenciar mais facilmente o local de amostragem. No entanto, parece claro que não ocorreu uma predominância total de um ambiente marinho sobre um ambiente terrestre, ou vice-versa, tendo sido sempre registado uma mistura de ambientes.

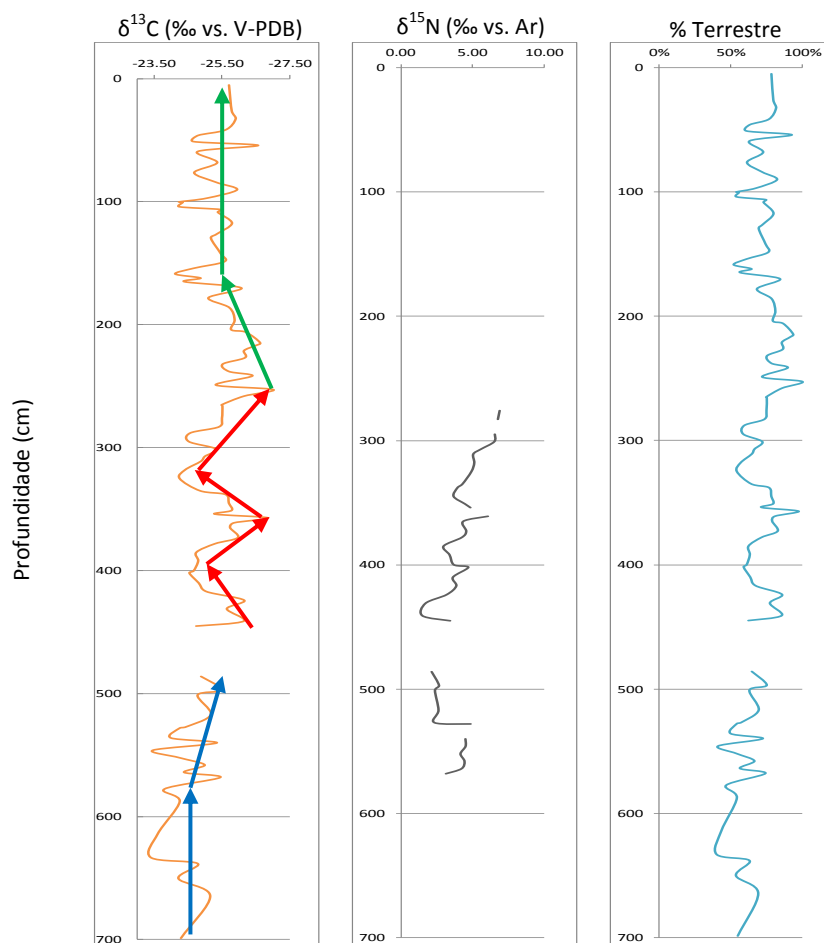


Figura 25 – Variação em profundidade dos valores de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ e percentagem de influência terrestre da sondagem AlcMac 3.

As projecções dos valores obtidos de C/N (%/%) vs. $\delta^{13}\text{C}$ no gráfico adaptado de Lamb *et al.* (2006), apresentada na figura 26 e dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{15}\text{N}$ no gráfico adaptado de Castro *et al.*, 2010, apresentada na figura 27, ilustram o que foi dito anteriormente. Na projecção dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e C/N verifica-se um deslocamento das amostras de uma zona claramente de mistura de ambientes (metade inferior da sondagem) para outra de maior influência terrestre (metade superior da sondagem).

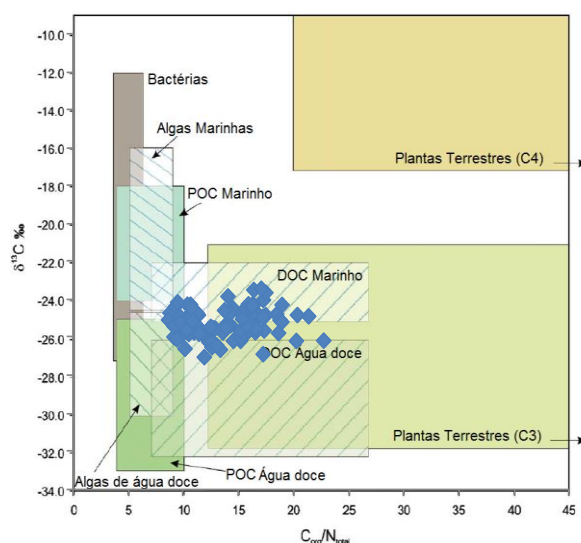


Figura 26 – Projeção dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\text{C/N} (\%/\%)$ obtidos para o core AlcMac 3 no gráfico adaptado de Lamb *et al.* (2006).

Na projecção dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ que foram possíveis de calcular (zona mais profunda da sondagem) verifica-se que a distribuição dos resultados se situa numa zona inter-ambientes, concordante com os restantes resultados.

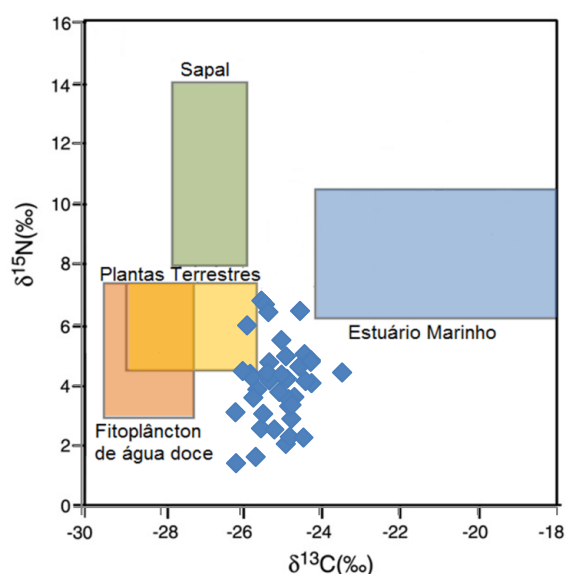


Figura 27 – Projeção dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ obtidos para o core AlcMac 3 no gráfico adaptado de Castro *et al.* (2010).

Todo este trabalho de análise e consequente formulação de hipóteses necessita de um enquadramento cronológico robusto que permita, não só determinar a duração das diferentes variações observadas, mas também ancorar determinados eventos extremos que pudessem ser identificados. O resultado das datações efectuadas foi apresentado na tabela 6 (pág. 28).

Não foi possível identificar uma sequência cronológica nas datações efectuadas. Se no troço mais profundo (699 cm – 287 cm) apenas uma amostra apresenta uma data que interrompe a sequência (357 cm – 5290 \pm 30 BP), no troço superior verifica-se uma inversão estratigráfica completa, uma vez que os sedimentos mais profundos se apresentam mais recentes do que aqueles mais próximos da superfície. Estes dados parecem indicar a ocorrência de um ou vários episódios de remobilização intensa dos sedimentos, que alteraram a sua sequência estratigráfica. A figura 28 permite uma melhor compreensão de como as datas se sucedem na sondagem.

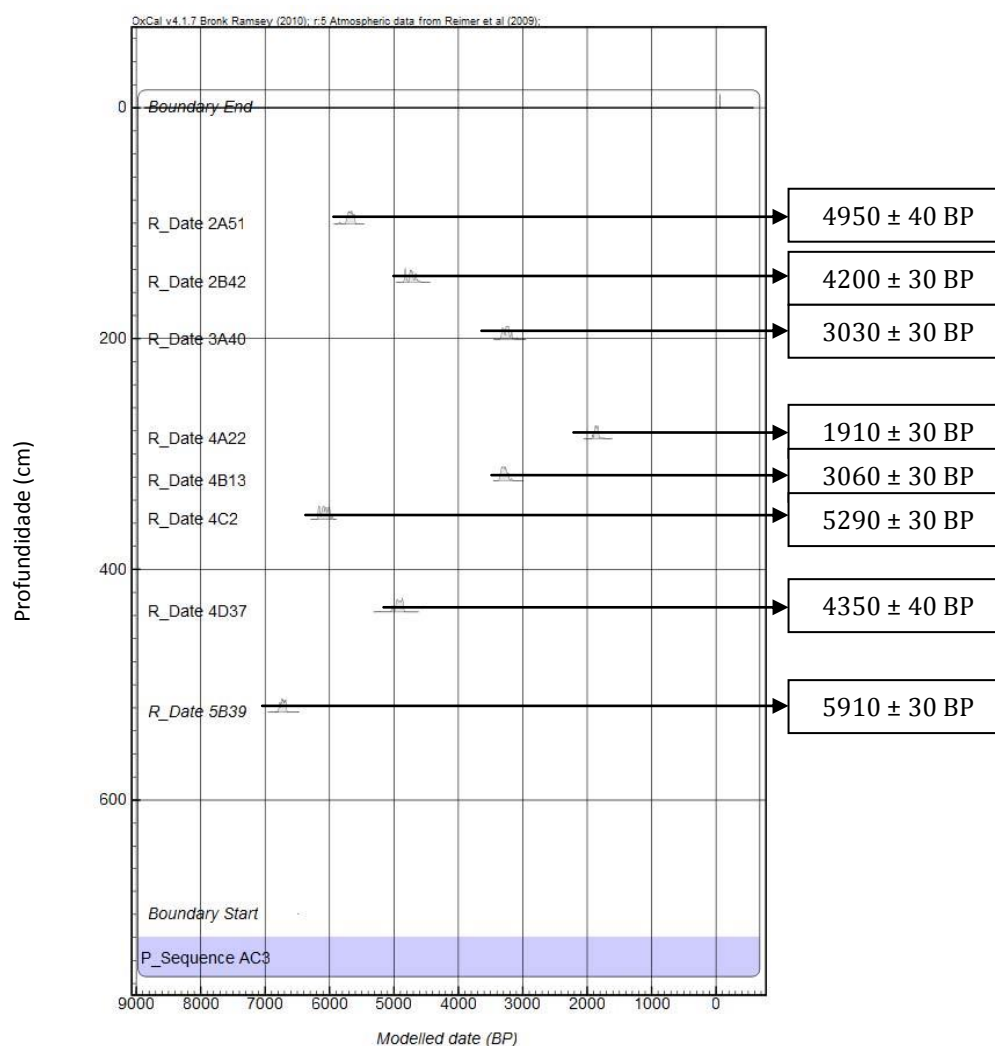


Figura 28 – Sucessão das datações realizadas para a sondagem AlcMac 3.

Existem modelos estatísticos cuja aplicação permite construir modelos de deposição sedimentar, baseados em estatística bayesiana. O *software* OxCal (versão 4.1), por exemplo, desenvolvido por Christopher Bronk Ramsey, possui ferramentas que permitem a construção

desse tipo de modelos, partindo de datações absolutas e das profundidades a que ocorrem, e tendo em consideração a data de colheita da sondagem. Resumidamente, estes modelos testam a concordância de cada data com esse mesmo modelo (*agreement*) e verificam a probabilidade dessa data poder ser considerada válida ou um *outlier*, conforme o seu *agreement* seja superior ou inferior a um determinado valor, definido pelo utilizador. Após a construção de um modelo válido é ainda possível estimar taxas de sedimentação e interpolar datas (intervalos de tempo) para a ocorrência de um determinado evento (Bronk Ramsey, 2008; 2009; 2012).

Apesar da enorme utilidade deste tipo de modelação, como se irá verificar nos casos das sondagens CF 2 e BF 3, o grau de remobilização nesta sondagem foi de tal ordem elevado que o conjunto de datações obtido se encontra demasiado afectado para que esta ferramenta seja, *à priori*, fiável. No entanto, considerando que 5290 ± 30 BP seja um *outlier* e que as datas 4950 ± 40 BP, 4200 ± 30 BP e 3030 ± 30 BP indicam a remobilização dos sedimentos já referida anteriormente e discutida mais adiante, podemos construir um modelo de deposição com as restantes datas.

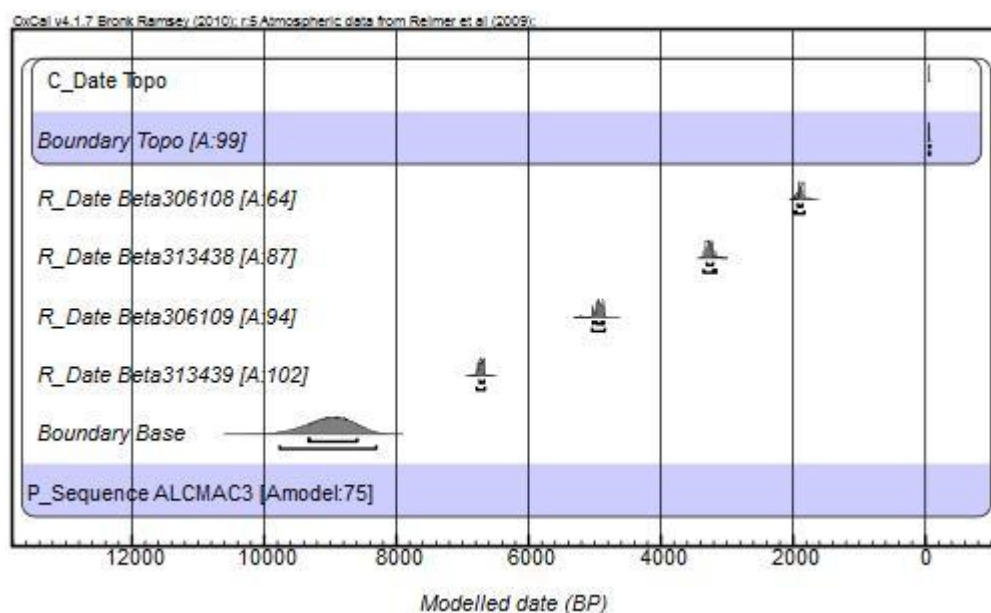


Figura 29 – Datas utilizadas na construção do modelo de deposição.

A simulação efectuada com o comando *P_Sequence* (ver exemplo de algoritmo na Figura 1 do anexo A) permitiu a construção de um modelo válido, com uma concordância (*agreement*) de 75,1%. Este modelo colocou a base da sondagem em 9329 – 8592 cal BP (1σ)

ou 9767 – 8303 cal BP (2σ) (Figura 30). Construído o modelo, pode-se determinar as taxas de sedimentação para os vários troços (ver exemplo de algoritmo na Figura 3 do Anexo A e Tabela 11).

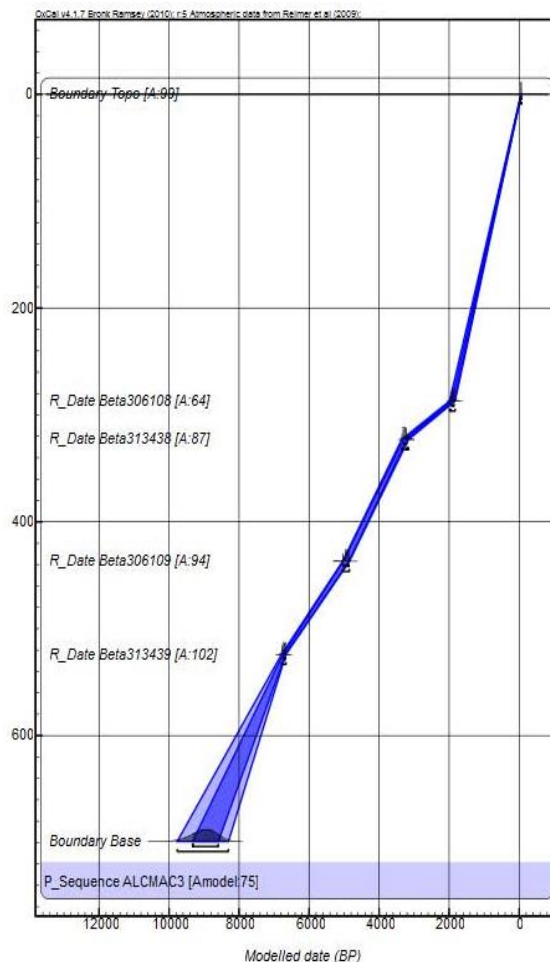


Figura 30 – Modelo de deposição sedimentar para a sondagem AlcMac 3.

Tabela 11 – Taxas de sedimentação dos vários troços.

Troço (cm)	Taxa de Sedimentação (2σ)
	cm/ano
0 – 287	0,140 – 0,152
287 – 323	0,024 – 0,029
323 – 357	0,061 – 0,075
357 – 437	0,046 – 0,053
437 – 699	0,058 – 0,110

No entanto, note-se que para o desenvolvimento deste exercício se desprezou a data 5290 \pm 30 BP (Beta 308928), sendo que, *à priori*, nada indica que seja correcta a sua eliminação.

Uma hipótese que poderá explicar a inversão estratigráfica observada é a ocorrência de cheias intensas e com alguma duração neste local. O aumento da energia do caudal fluvial faz com que este arraste sedimentos depositados a montante do local de amostragem. Ao chegarem a este local, em virtude do estreitamento natural que aqui existe, os sedimentos são impedidos de prosseguirem, sendo depositados no leito, como descrito nas figuras seguintes.

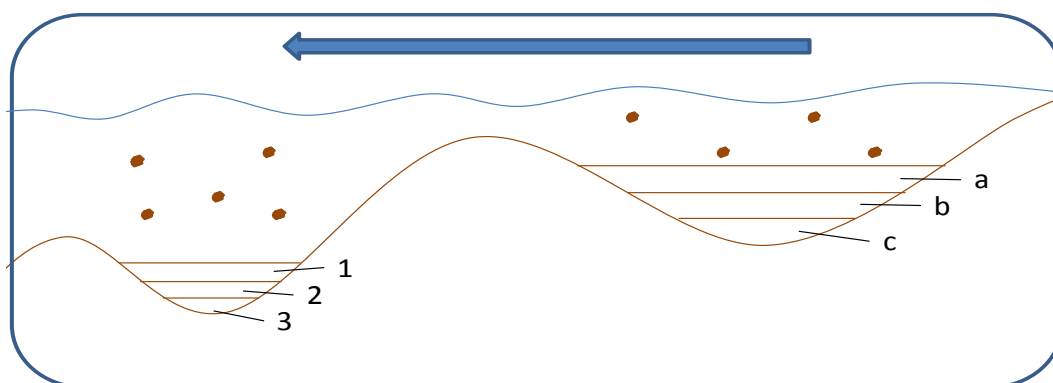


Figura 31a – O material orgânico transportado pelo fluxo fluvial é depositado em vários pontos do leito do rio.

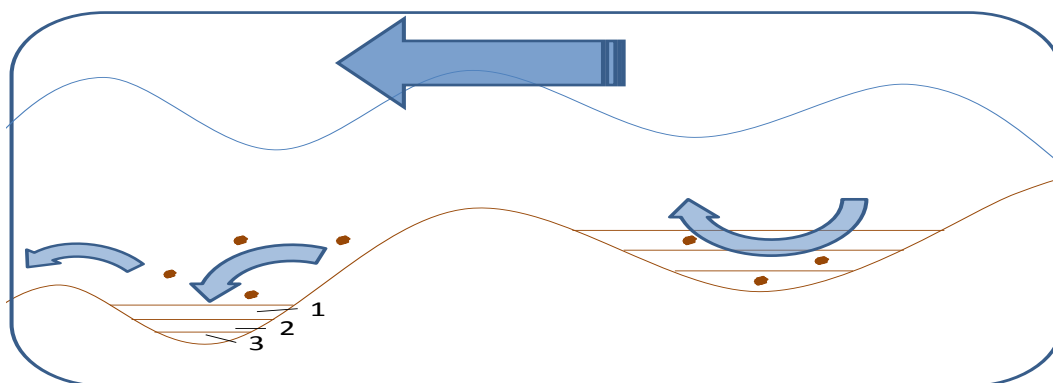


Figura 31b – Durante uma cheia, o alto nível de energia faz com que os sedimentos sejam removidos e transportados.

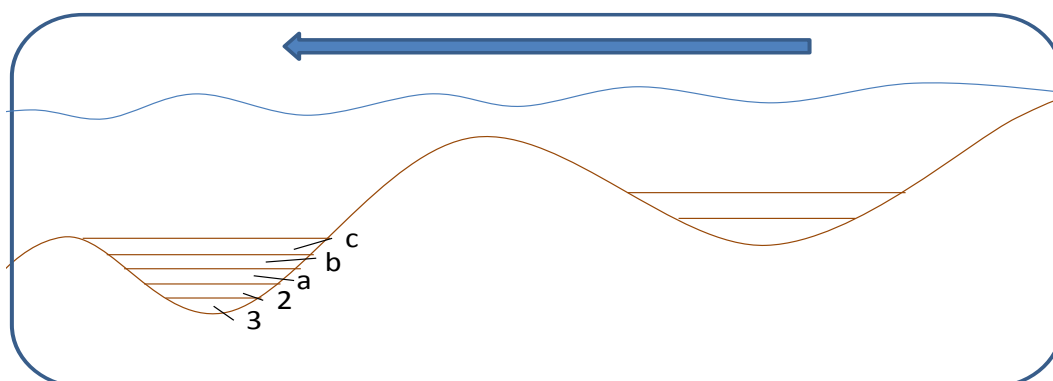


Figura 31c – Ao serem depositados, pode ocorrer a inversão cronológica, ficando os sedimentos mais antigos sobre os sedimentos mais recentes.

Dada a dificuldade em encontrar correlações fortes entre os parâmetros determinados, procedeu-se a uma análise estatística multivariada, nomeadamente uma análise factorial. Esta tem por objectivo descrever, quando possível, as relações de covariância entre diferentes variáveis em termos de alguns factores cuja evolução condiciona e determina a evolução dessas mesmas variáveis. Se considerarmos, então, num determinado conjunto de variáveis, a existência de 2 subgrupos cujas correlações intra-grupo são elevadas, mas inter-grupo são baixas, poderá afirmar-se que cada subgrupo se encontra afectado por um factor diferente, cuja variação é responsável pelas altas correlações observadas, factor esse impossível de determinar pela simples observação dos resultados. É bastante utilizada em estudos paleoecológicos, mas já provou ser de grande utilidade noutras áreas, nomeadamente na Psicologia, campo que serviu para o seu desenvolvimento inicial.

As simulações estatísticas foram efectuadas com recurso ao *software* STATISTICA v.11, e na definição da análise factorial determinou-se a possibilidade de obter até 4 factores diferentes, permitindo uma maior liberdade de correlação entre os diferentes *proxies*, um método de extracção por communalidades ($communalities = multiple\ r^2$) e a optimização dos resultados através da rotação *varimax normalized*. Estipulou-se ainda que só seriam considerados correlacionáveis os parâmetros cujo r^2 fosse igual ou superior a 0,55.

No caso da sondagem AlcMac 3 os parâmetros introduzidos na simulação foram a profundidade, os teores em $CaCO_3$, carbono orgânico e azoto total, o valor da razão C/N (%/%), o valor de $\delta^{13}C$ e as percentagens de argila, silte e areia. Não foi utilizado o valor de $\delta^{15}N$ por serem poucas as amostras das quais foi possível obter esse parâmetro, comparativamente aos restantes indicadores. Os resultados obtidos encontram-se compilados na tabela 12.

Tabela 12 – Resultados da simulação estatística para a sondagem AlcMac 3.

Parâmetro	Factor 1	Factor 2
Profundidade	0.475667	0.694007
% $CaCO_3$	0.670789	-0.115510
% TOC	0.912099	0.263748
% TN	0.914532	0.101058
C/N (%/%)	0.501778	0.687257
$\delta^{13}C$	-0.057250	0.508952
% Argila	0.202810	-0.865635
% Silte	-0.438004	0.416110
% Areia	0.172477	0.848789

Foram obtidos dois factores independentes que podem influenciar os diferentes parâmetros. As percentagens de carbonatos, carbono orgânico e azoto total são reguladas pelo factor 1, enquanto que o factor 2 se encontra ligado à variação da profundidade, razão C/N (%/%) e percentagens de argila e areia, sendo que a percentagem de argila será inversamente proporcional à evolução deste factor 2, uma vez que apresenta sinal negativo. A razão isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ não foi ligada a nenhum factor, embora tenha ficado muito mais próxima do factor 2.

Determinados os factores, extraíram-se os seus *scores* e construíram-se os gráficos da figura 32.

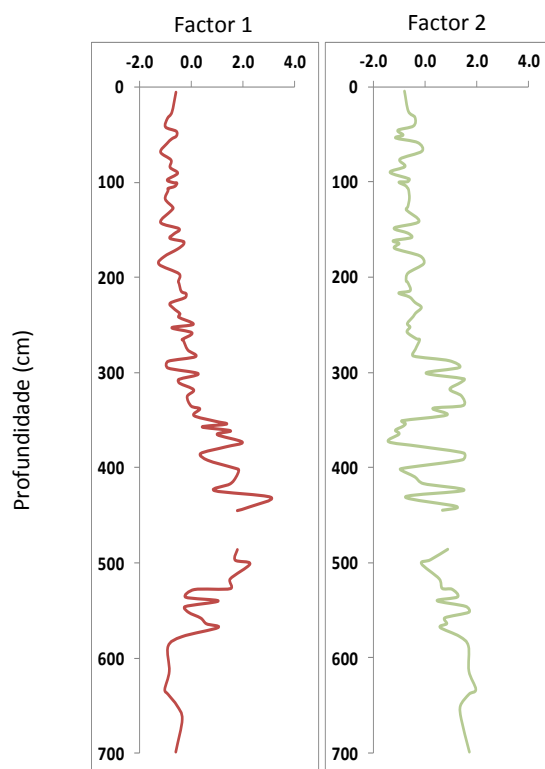


Figura 32 – Gráficos representativos da evolução dos factores condicionantes dos indicadores estudados.

O factor 1 apresenta um perfil idêntico ao dos gráficos da evolução das percentagens de TOC e TN podendo, assim, representar qualquer dos factores já apresentados para explicar esses resultados, nomeadamente o carácter redutor do ambiente em que ocorreu a sedimentação.

No que diz respeito ao factor 2, ele apresenta uma evolução negativa, ou seja, parte de valores mais positivos no início da sondagem (699 cm) para valores mais negativos no topo da mesma, o que é compatível com, por exemplo, a diminuição da influência marinha

(aumento da influência terrestre) que a restante análise aparenta indiciar. Esta hipótese é reforçada pelo resultado obtido para as percentagens de argila e areia, uma vez que a influência marinha, para se fazer sentir em zonas terrestres, necessita normalmente de eventos de alta energia. Assim, é perfeitamente aceitável que a percentagem de areia seja directamente proporcional à influência marinha, enquanto a percentagem de argilas, favorecidas por ambientes de baixa energia, apresente uma proporcionalidade inversa relativamente a influências dessa origem. Assim, este factor 2 poderá estar relacionado com a influência marinha.

5.2.SONDAGEM CF 2

Nesta sondagem, a percentagem de carbonatos (Figura 33) manteve-se, globalmente, pouco variável, com excepção de um troço entre os 115 cm e os 90 cm, onde se verificaram variações bruscas do teor em carbonatos.

Em relação ao teor em carbono orgânico, após uma diminuição considerável no início da sondagem, este foi, em geral, baixo, apresentando alguns picos esporadicamente, dos quais se destaca o dos 119 cm.

A percentagem de azoto foi um parâmetro que se revelou difícil de obter uma vez que das 53 amostras analisadas, apenas 17 continham o teor mínimo necessário para se obter um valor fiável. Ainda assim, observa-se um pico aos 119 cm, coincidente com o de TOC e com a zona de maior variação de CaCO_3 (Figura 29).

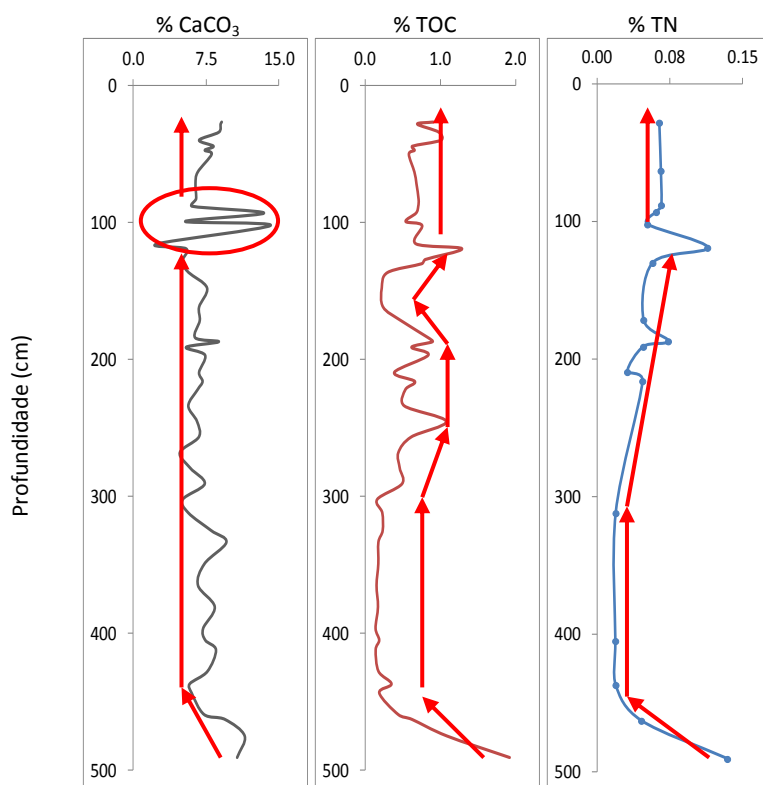


Figura 33 – Fases de acumulação de CaCO_3 , Carbono Orgânico, Azoto Total da sondagem CF 2.

A composição fundamental da sondagem mostra que esta, até aos 190 cm, é maioritariamente constituída por argilas. A partir dessa profundidade verifica-se uma diminuição das partículas finas e um aumento da percentagem de areias, atingindo os 100% à superfície (Figura 34). Verifica-se ainda uma faixa de areia no topo da sondagem.

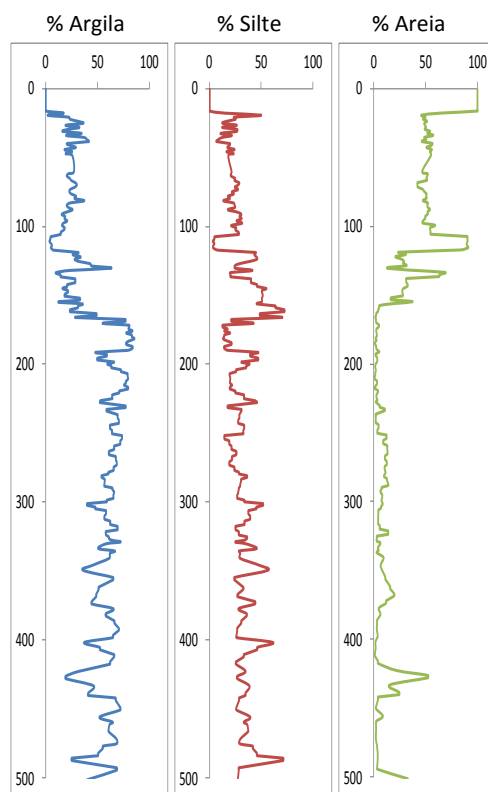


Figura 34 – Variação em profundidade das percentagens de Argila, Silte e Areia das amostras analisadas da sondagem CF 2.

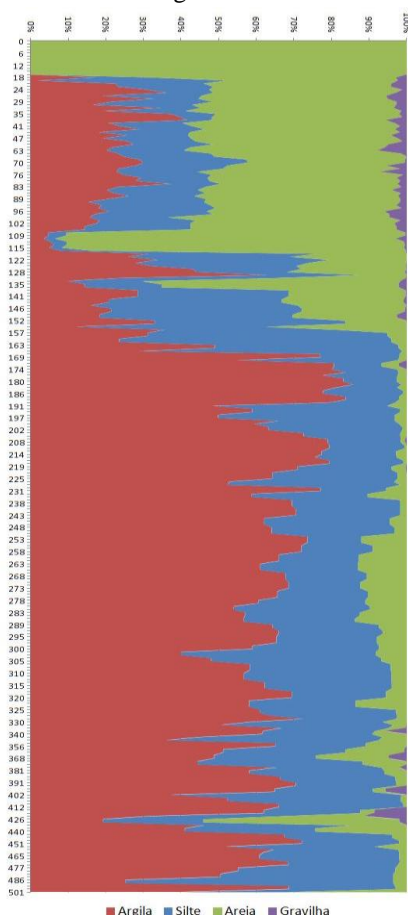


Figura 35 – Variação em profundidade das percentagens de Argila, Silte e Areia de toda a sondagem CF 2.

O teor em carbonatos registado não difere muito dos valores obtidos para a sondagem AlcMac 3, indicando semelhanças nos factores que condicionam a acumulação de CaCO_3 dos dois locais. A variação brusca registada por volta dos 100 cm pode indicar a ocorrência de um evento extremo.

Em relação ao TOC apresentou valores quase sempre abaixo de 1%, exceptuando-se alguns picos esporádicos, sendo os mais relevantes aos 245 cm e aos 119 cm. Estes valores baixos podem indicar taxas de sedimentação igualmente baixas.

No que diz respeito ao azoto, este, como já foi dito, apenas atingiu teores mensuráveis em 17 amostras. Mais uma vez, tratando-se de um ambiente rico em água, é natural que ocorram processos de desnitrificação, nomeadamente de transformação de azoto orgânico (NO_3^-) em azoto inorgânico (NH_4^+). No caso desta sondagem essa possibilidade é ainda mais forte, uma vez que existem registos históricos que documentam a existência, em tempos, de uma lagoa neste preciso local até ao século XII, estando a foz do Rio Alcabrichel localizada a sul da actual desembocadura. O alagamento permanente pode ter contribuído para a os baixos teores registados. Por volta dos 200 cm verifica-se um ligeiro aumento, podendo essa ocorrência indicar o período em que a lagoa assoreou, passando o rio a ter o perfil actual.

Pela análise dos gráficos representativos da variação do teor em carbonatos, carbono e azoto das amostras estudadas não é possível diferenciar zonas com características de acumulação diferentes. No entanto, os picos registados nos diferentes gráficos apresentam semelhanças, podendo indicar a ocorrência de episódios com alguma magnitude, nomeadamente cheias.

A variação da composição fundamental desta sondagem também mostra duas zonas distintas. A primeira, entre os 500 cm e os 200 cm, essencialmente argilosa, e a segunda, entre os 200 cm e a superfície com maior percentagem de areias, consistente com a ocorrência de uma mudança significativa no tipo de ambiente. De salientar, ainda a existência de um pico significativo de areia, a cerca de 430 cm. A faixa superficial de areia dever-se-á à existência de um campo dunar, cuja formação eólica poderá ser um sinal de estabilização das condições ambientais e de que o local deixou de estar sob a influência da deposição sedimentar fluvial.

Na figura 36 representa-se o gráfico de correlação entre TOC e TN. Apesar da boa correlação ($r^2=0,9292$), que possibilitaria o cálculo das razões C/N, o facto de apenas terem sido medidos 17 valores de TN impede a determinação de um número suficiente de valores tendo em vista a avaliação desse *proxy*.

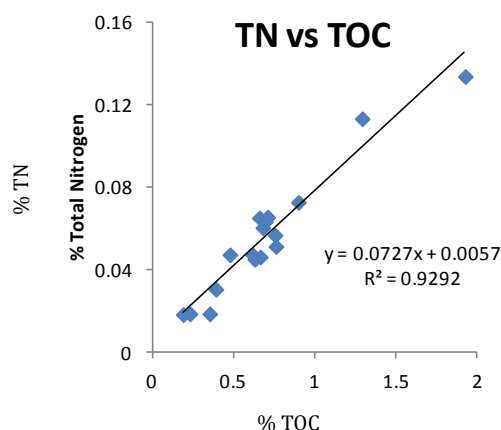


Figura 36 – Gráfico de correlação entre as percentagens de Carbono Orgânico e Azoto Total da sondagem CF 2.

Ainda assim, a representação dos valores obtidos (Figura 37) apresenta um perfil típico deste tipo de ambientes, onde existe uma coexistência de influências marinha e terrestre. De salientar um pico bastante expressivo aos 437 cm.

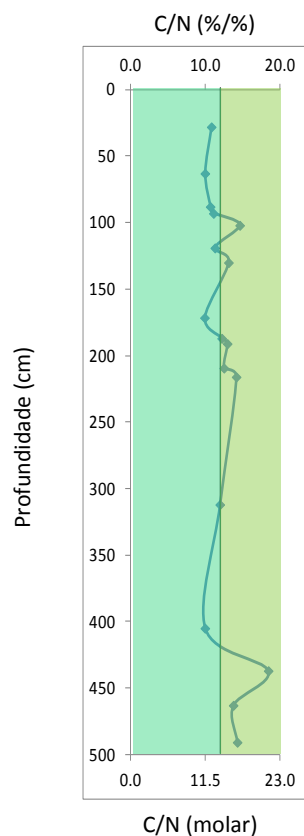


Figura 37 – Variação em profundidade da razão C/N (%/% e molar) da sondagem CF 2.

A variação da razão isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ (Figura 38) contrariou a expectativa de se encontrar um registo marinho mais vincado, em virtude da localização da sondagem. Pelo contrário, nesta sondagem são registados valores mais negativos do que na sondagem AlcMac 3. Este facto corrobora a possibilidade de se ter localizado uma lagoa neste local, uma vez que só uma barreira física entre o local de amostragem e o mar poderiam explicar que a influência marinha fosse tão baixa. O valor mais negativo foi atingido a cerca de 430 cm. Juntando este dado ao pico de C/N e de areia, podemos supor a ocorrência de um evento extremo, provavelmente uma cheia. Aos 130 cm obtemos um dos valores menos negativos de toda a sondagem. Uma vez que se encontra bastante próximo do pico registado nos teores em carbonatos, carbono e azoto, bem como de um pico de areia, este valor pode indicar um evento, com origem no mar, altamente energético. O desfasamento aparente entre os diferentes indicadores não impede a sua conjugação uma vez que é possível que, após sedimentados, ocorram alguns processos de migração que desloquem os elementos estudados.

No que diz respeito ao cálculo teórico percentagem de influência terrestre, e assumindo que o valor mais baixo de $\delta^{13}\text{C}$ corresponde ao máximo dessa mesma influência, verificamos através da figura 30 que o mínimo alcançado foi de 43%, exactamente na base do core, enquanto que o máximo se situou aos 428 cm. A média obtida foi de 68%.

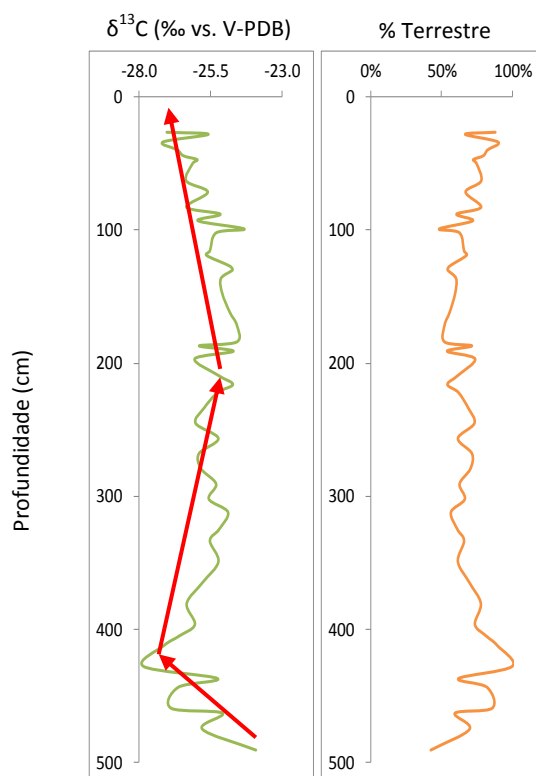


Figura 38 – Variação em profundidade dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e da percentagem de influência terrestre da sondagem CF 2.

Projectando os valores de C/N (%/%) vs. $\delta^{13}\text{C}$ no gráfico adaptado de Lamb *et al.*, (2006), obtém-se a figura 39. Os valores representados encontram-se mais próximos da zona característica de plantas terrestres (C3), sendo, no entanto, poucos para serem representativos de toda a sondagem.

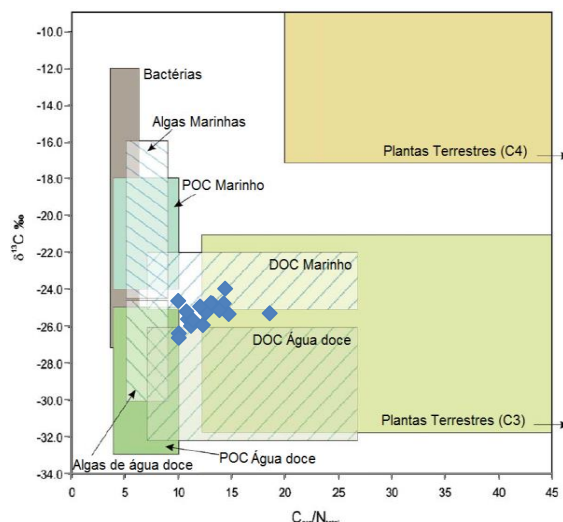


Figura 39 – Projecção dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e C/N obtidos para o core CF 2 no gráfico adaptado de Lamb *et al.*, (2006).

As datações efectuadas para esta sondagem, compiladas na tabela 8 (página 32), apresentam uma sucessão normal, com excepção de uma, 250 ± 30 BP aos 132 cm. Indicam, porém, que aos 40 cm encontramos carbono moderno, o que não é incomum ocorrer a esta profundidade. Apresentando a sondagem um campo dunar no seu topo, é possível que, dada a permeabilidade dessa estrutura, ocorram infiltrações de material moderno até uma certa profundidade, podendo esse facto explicar essa data. Além disso, a zona de amostragem foi alvo de intervenção antrópica (construção de um campo de futebol e de um caminho pedonal) que pode ter afectado as camadas superficiais do local de amostragem.

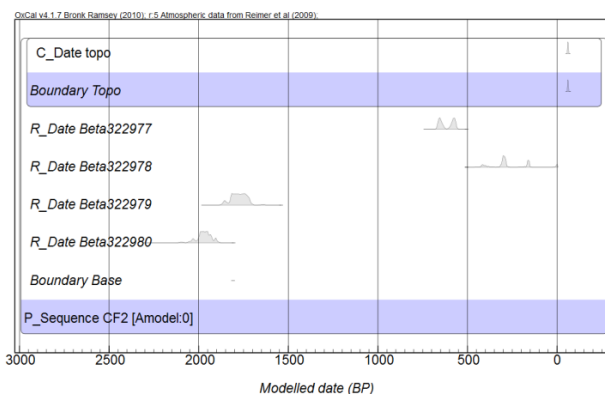


Figura 40 – Sequência das datas introduzidas no modelo estatístico.

O conjunto de datações realizado para esta sondagem foi submetido a uma modelação estatística *bayesiana*, através do *software* OxCal (versão 4.1), mais precisamente utilizando o comando *P_Sequence* (ver exemplo de algoritmo na Figura 1 do anexo A). Introduzindo as datas obtidas para as amostras escolhidas e as profundidades a que estas foram obtidas, bem como considerando a data de colheita como idade do topo da sondagem, obteve-se um primeiro modelo que não foi considerado válido (Figura 4 do anexo A). Assim, submeteram-se as datas à ferramenta *Outlier Model* (ver exemplo de algoritmo na Figura 5 do anexo A), identificando-se a data 250 ± 30 cal BP como um possível *outlier* (Figura 6 do anexo A). Excluindo essa data e testando novamente o modelo de deposição pretendido, este foi considerado válido, atingindo uma concordância global (do conjunto de datas com o modelo proposto) de 93,6% e com todas as concordâncias individuais (de cada data com o modelo proposto) a serem superiores a 90%, bem acima do limite definido (60%) (ver Figura 8 do Anexo A e Figura 41). Este modelo permitiu estimar a idade da base da sondagem, situando-a no intervalo 4696 – 4305 cal BP (1σ) e 4696 – 4001 cal BP (2σ). Construído um modelo válido, foi possível intercalar os eventos registados nesta sondagem e obter os intervalos de tempo prováveis para a sua ocorrência (Figura 41) (Tabela 13) (ver Figura 9 do Anexo A).

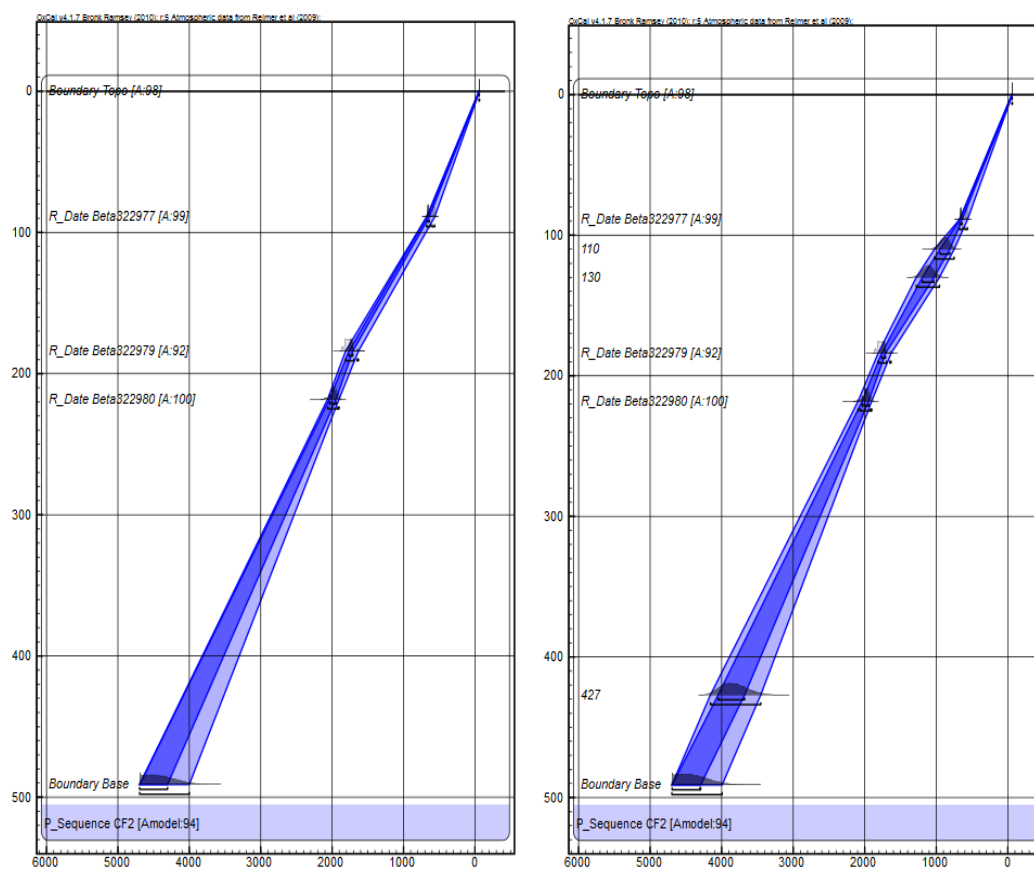


Figura 41 – Modelo de deposição. Intercalação dos eventos registados no modelo construído.

Tabela 13 – Intervalos de tempo estimados para os vários eventos.

Profundidade	Data Calibrada (cal BP)	
	1 σ	2 σ
110 cm	949 – 810	1027 – 750
130 cm	1195 – 1032	1279 – 976
427 cm	4049 – 3680	4157 – 3454

Finalmente, é possível determinar as taxas de sedimentação dos diferentes troços identificados no modelo (Tabela 14).

Tabela 14 – Taxas de sedimentação dos vários troços.

Troço (cm)	Taxa de Sedimentação (2 σ)
	cm/ano
0 – 89	0,12 – 0,14
89 – 184	0,08 – 0,10
184 – 218	0,10 – 0,21
218 – 491	0,10 – 0,14

O evento registado aos 430 cm caracteriza-se por apresentar um pico de C/N e um valor mais negativo de $\delta^{13}\text{C}$, enquanto que o evento registado aos 130 cm apresenta um pico de CaCO_3 , TOC e TN e um valor menos negativo de $\delta^{13}\text{C}$. Nestes dois eventos podemos comprovar a importância deste tipo de abordagem uma vez que permite diferenciá-los, no que diz respeito à sua origem. Se o evento mais profundo apresenta características de episódio de alta energia, possivelmente uma cheia, com origem terrestre, já o mais próximo da superfície aponta para uma incursão de água marinha. Existem relatos (Santos *et al.*, 2001) de que esta zona, mais precisamente a praia de Porto Novo, foi afectada pelo *tsunami* de 1755. Assim, o evento registado aos 130 cm poderia estar relacionado com esse desastre natural. No entanto, a modelação realizada ancora esse evento no período entre 1279 – 976 cal BP (671 – 974 cal AD), cerca de 1000 anos antes do *tsunami* de 1755, contrariando essa possibilidade.

Foi realizada, igualmente, uma análise factorial dos dados desta sondagem, em tudo semelhante à efectuada para a sondagem AlcMac 3, estando os resultados obtidos compilados na tabela 15.

Tabela 15 – Resultados da simulação estatística para a sondagem CF 2.

Parâmetro	Factor 1	Factor 2
Profundidade	-0.675965	-0.478097
% CaCO ₃	0.103166	0.200903
% TOC	0.976170	0.029324
% TN	0.930972	0.078024
C/N (%/%)	0.732394	-0.118995
δ ¹³ C	0.066546	-0.284733
% Argila	-0.002721	-0.888107
% Silte	-0.457108	-0.264531
% Areia	0.269435	0.910334

A representação gráfica dos dois factores encontra-se na figura 42.

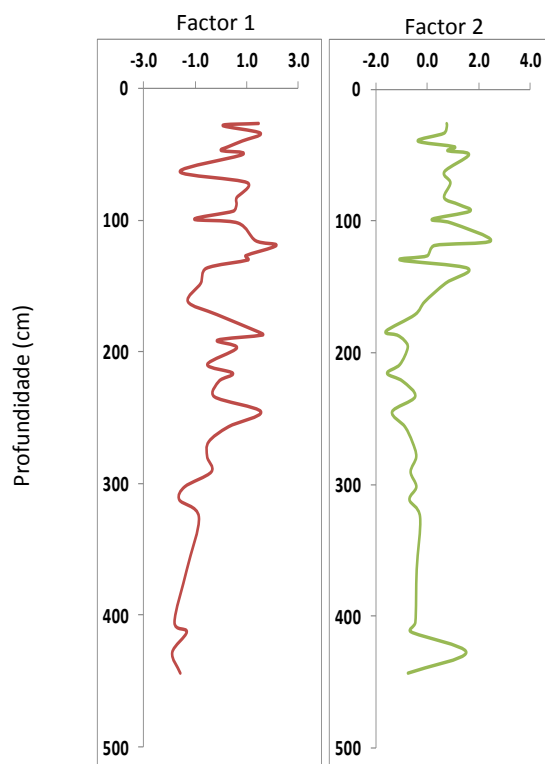


Figura 42 – Gráficos representativos da evolução dos factores condicionantes dos indicadores estudados.

Também aqui se obtiveram dois factores condicionantes dos diferentes parâmetros estudados, estando a profundidade, os teores em carbono orgânico e azoto total e a razão C/N (%/%) correlacionadas com o factor 1 e as percentagens de argila e areia correlacionadas com o factor 2. De referir ainda que a profundidade apresenta uma correlação inversa com a

evolução do factor 1 e dos restantes parâmetros com ele correlacionáveis, tal como, para o factor 2, a percentagem de argila.

O factor 1 encontra-se a influenciar os teores de carbono orgânico e azoto total, bem como a razão C/N, apresentando um perfil crescente à medida que se sobe na sondagem. Pode, por estes motivos, estar relacionado com as condições de conservação da matéria orgânica.

O factor 2, ao correlacionar-se com as percentagens de argila e areia, tendo estes sinais contrários, aparenta estar ligado à componente energética da deposição sedimentar. Quando aumenta essa energia, torna-se possível que material mais grosseiro (areias) possa chegar ao local de deposição, enquanto o material mais fino é favorecido por um ambiente mais calmo e menos energético.

5.3.SONDAGEM BF 3

Esta sondagem apresenta uma lacuna entre os 271 cm e os 504 cm, provocada pela perda de material durante a sua recolha.

Na secção mais profunda verificam-se os valores mais altos de carbonatos, sendo que sofrem uma diminuição brusca imediatamente antes da lacuna. Na secção superior, verifica-se alguma variação do teor em carbonatos, havendo, no entanto, uma tendência global para a diminuição deste parâmetro.

Em relação ao teor em carbono orgânico, este apresenta uma ligeira diminuição na zona mais profunda da sondagem, e uma tendência contrária na topo da coluna sedimentar. De realçar a existência de um pico bastante pronunciado aos 40 cm.

A percentagem de azoto total apresenta um perfil idêntico ao do carbono orgânico, incluindo o pico aos 40 cm (Figura 43).

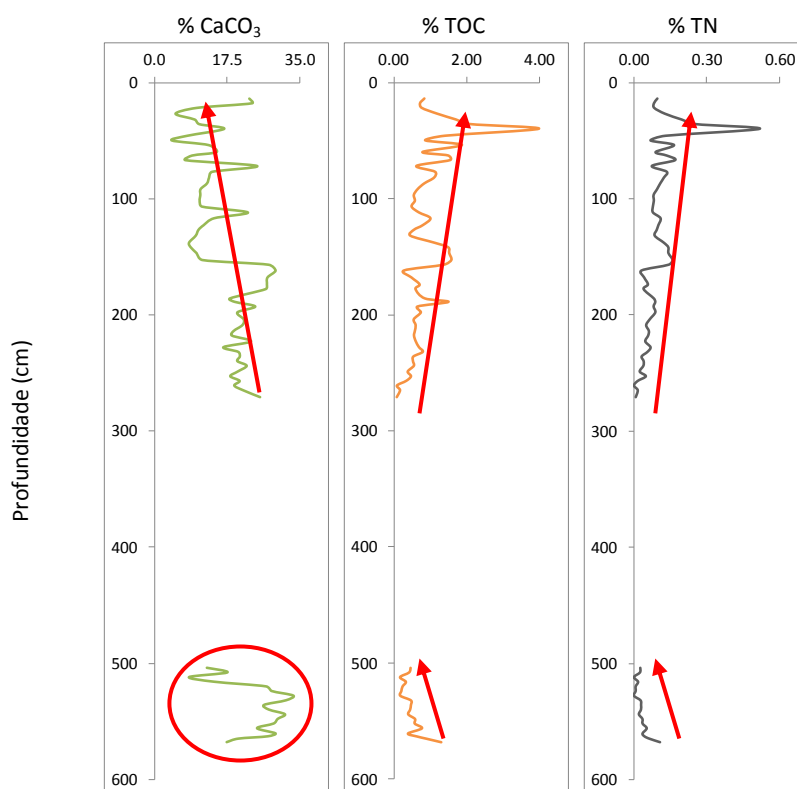


Figura 43 – Fases de acumulação de CaCO_3 , Carbono Orgânico, Azoto Total da sondagem BF 3.

Apenas foi possível obter a composição fundamental dos 60 cm superficiais da sondagem (Figura 44). Neles é possível identificar uma faixa de areia muito significativa e coincidente com os picos de carbono orgânico e azoto total, já referidos.

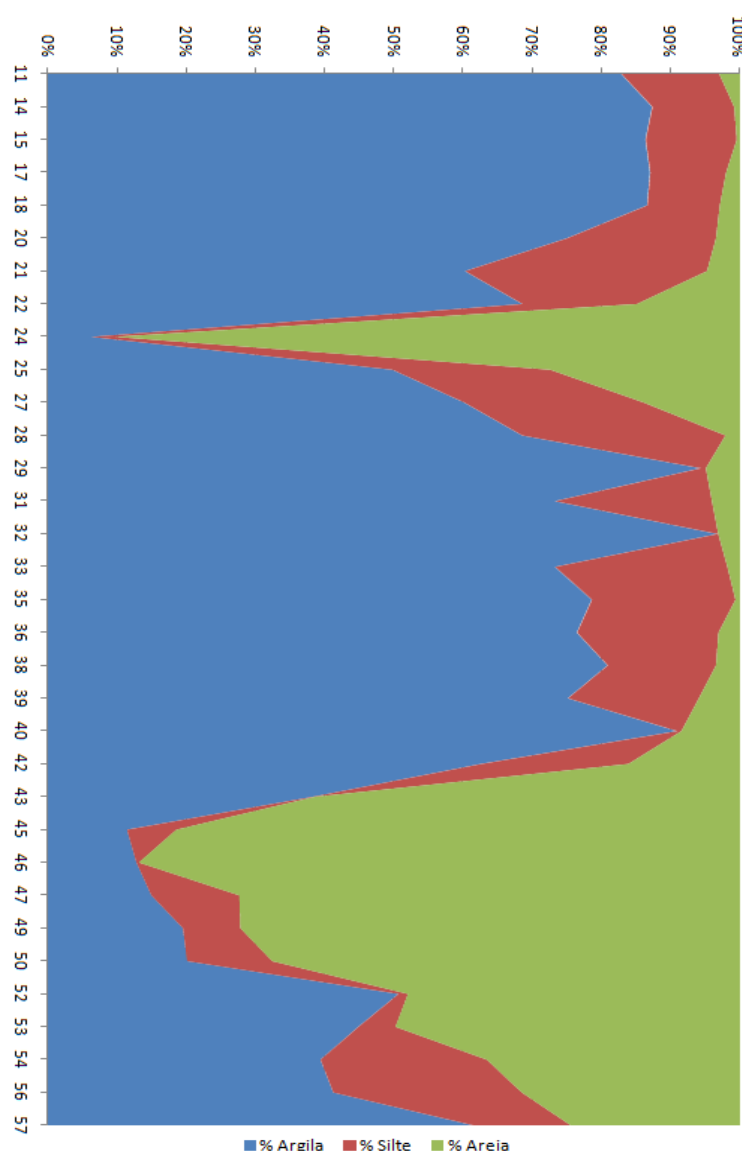


Figura 44 – Variação em profundidade das percentagens de Argila, Silte e Areia da sondagem BF 3.

Os valores obtidos para a percentagem de carbonatos na secção mais profunda da sondagem apontam para um período de forte influência marinha, enquanto que a evolução observada na secção superior revela a tendência de diminuição compatível com o aumento da influência terrestre.

Os teores de carbono orgânico e de azoto total apontam no mesmo sentido uma vez que, na zona mais profunda são mais baixos do que na zona mais superficial, onde revelam até uma tendência de subida.

Os picos de TOC e de TN observados, juntamente com o pico de areia, apontam a ocorrência de um evento de alta energia.

Representado graficamente os valores de TN *versus* os valores de TOC, verificamos que estes se correlacionam positivamente ($r^2 = 0.9031$) (Figura 45).

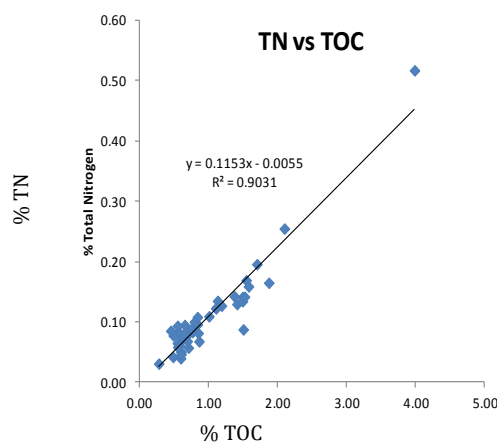


Figura 45 – Gráfico de correlação entre as percentagens de Carbono Orgânico e Azoto Total da sondagem BF 3.

Deste modo, comprova-se a natureza orgânica do azoto presente nas amostras analisadas, permitindo o cálculo da razão C/N (%/%) e C/N (molar) (Figura 46).

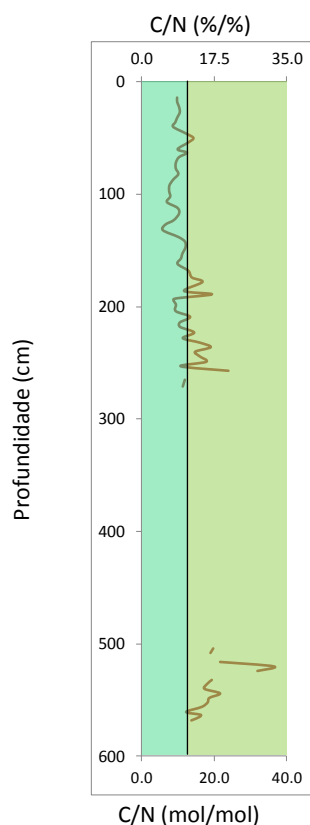


Figura 46 – Variação em profundidade da razão C/N (%/% e molar) da sondagem BF 3.

Os valores obtidos para a razão C/N na secção mais profunda da sondagem são característicos de ambientes sob grande influência terrestre, contrariando o que foi dito anteriormente. No entanto, nesta zona da sondagem, as amostras analisadas apresentaram valores muito baixos de azoto, em linha com os resultados obtidos nas restantes sondagens e sintoma de que ocorreram processos diagenéticos selectivos que provocaram a diminuição do teor em azoto. Na zona superior da sondagem, os valores obtidos são característicos de uma situação de mistura de ambientes.

A análise isotópica das amostras desta sondagem obteve valores consideravelmente mais altos (menos negativos) do que as restantes sondagens estudadas. A secção mais profunda apresentou valores tipicamente marinhos, compreendidos entre -23,42 ‰ e -18,98 ‰. Após a lacuna, observa-se uma tendência de diminuição da razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, notando-se um pico aos 50 cm, de valor tipicamente marinho (Figura 47).

O cálculo da percentagem de influência terrestre, calculado a partir do $\delta^{13}\text{C}$, corrobora os restantes dados, notando-se claramente o aumento da componente terrestre e a consequente diminuição da contribuição marinha. O pico aos 50 cm corresponde a um dos valores máximos obtidos para este *proxy* (-19,05 ‰) (Figura 47).

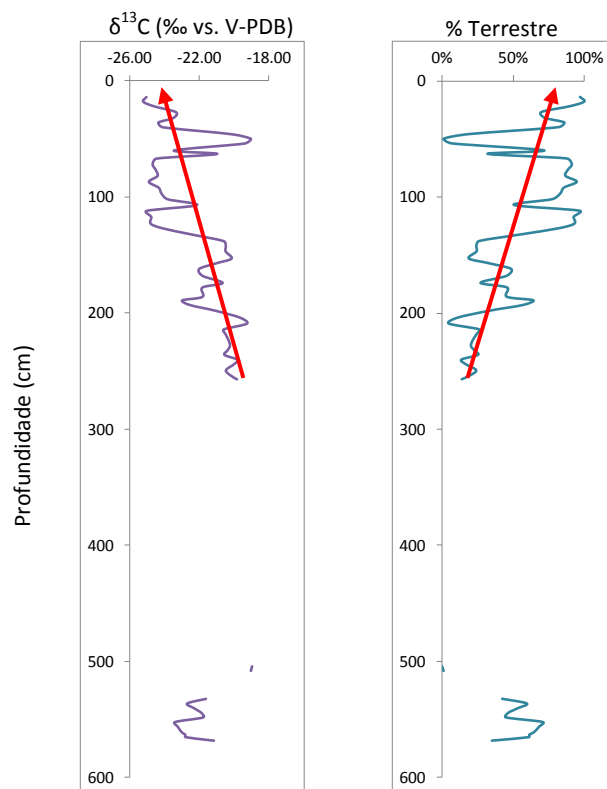


Figura 47 – Variação em profundidade dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e da percentagem de influência terrestre da sondagem BF 3.

Tal como antes, efectuou-se a projecção dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ vs. C/N (%/%) no gráfico adaptado de Lamb *et al.*, 2006 (Figura 48). Neste caso, observa-se que a distribuição dos valores obtidos se aproxima bastante da zona característica de carbono orgânico particulado de origem marinha (POC marinho).

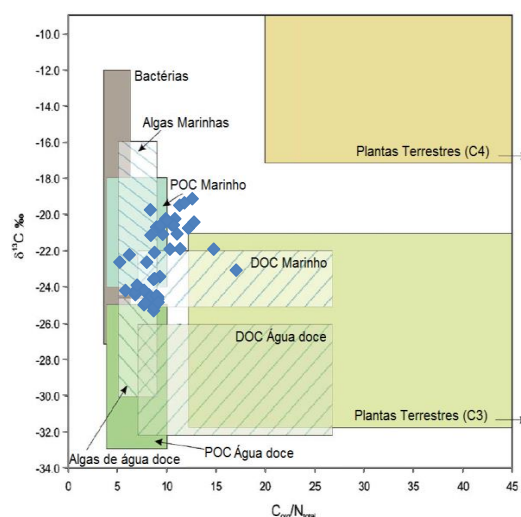


Figura 48 – Projecção dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e C/N obtidos para o core BF 3 no gráfico adaptado de Lamb *et al.* (2001).

Como já foi dito, não foi possível efectuar datações por radiocarbono de amostras desta sondagem. No entanto, existem publicadas datações de outra sondagem (Lagos.Conv.) (Araújo-Gomes, 2010) efectuada a 20 cm do local de amostragem, considerando-se, por isso, uma aproximação bastante aceitável para o enquadramento cronológico da sondagem BF 3.

Também se efectuou uma modelação estatística *bayesiana* a este conjunto de datas (Figura 49). O modelo obtido apresentou uma concordância global de 65% (ver Figura 10 do Anexo A e Figura 50). Não tendo sido detectada nenhuma anomalia no modelo, prosseguiu-se a modelação, acrescentando-se os possíveis eventos registados na sondagem e detectados pela análise dos restantes *proxies* (Figura 50) (Tabela 16) (ver Figura 11 do Anexo A). Finalmente, procedeu-se à determinação das taxas de sedimentação (uma para cada troço identificável no modelo) (Tabela 17). A idade estimada para a base da sondagem situou-se no intervalo de tempo 8585 – 8177 cal BP (2σ).

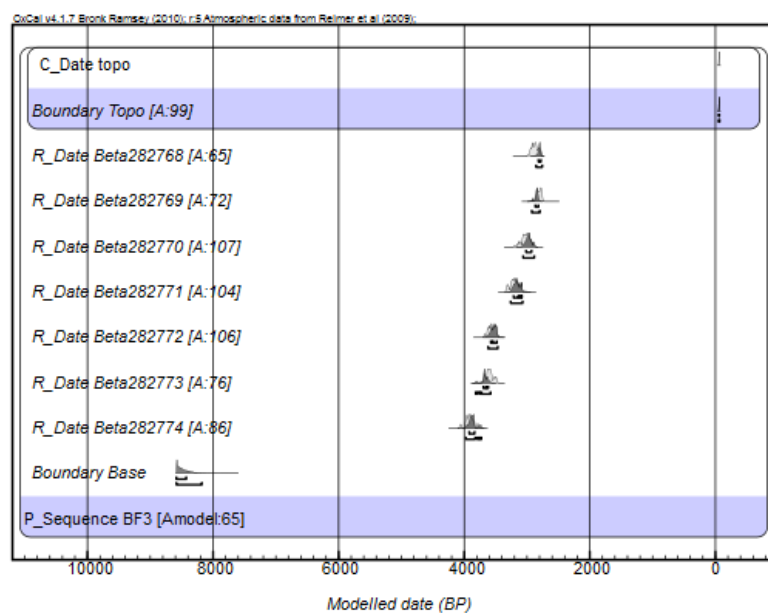


Figura 49 – Sequência das datas introduzidas no modelo estatístico.

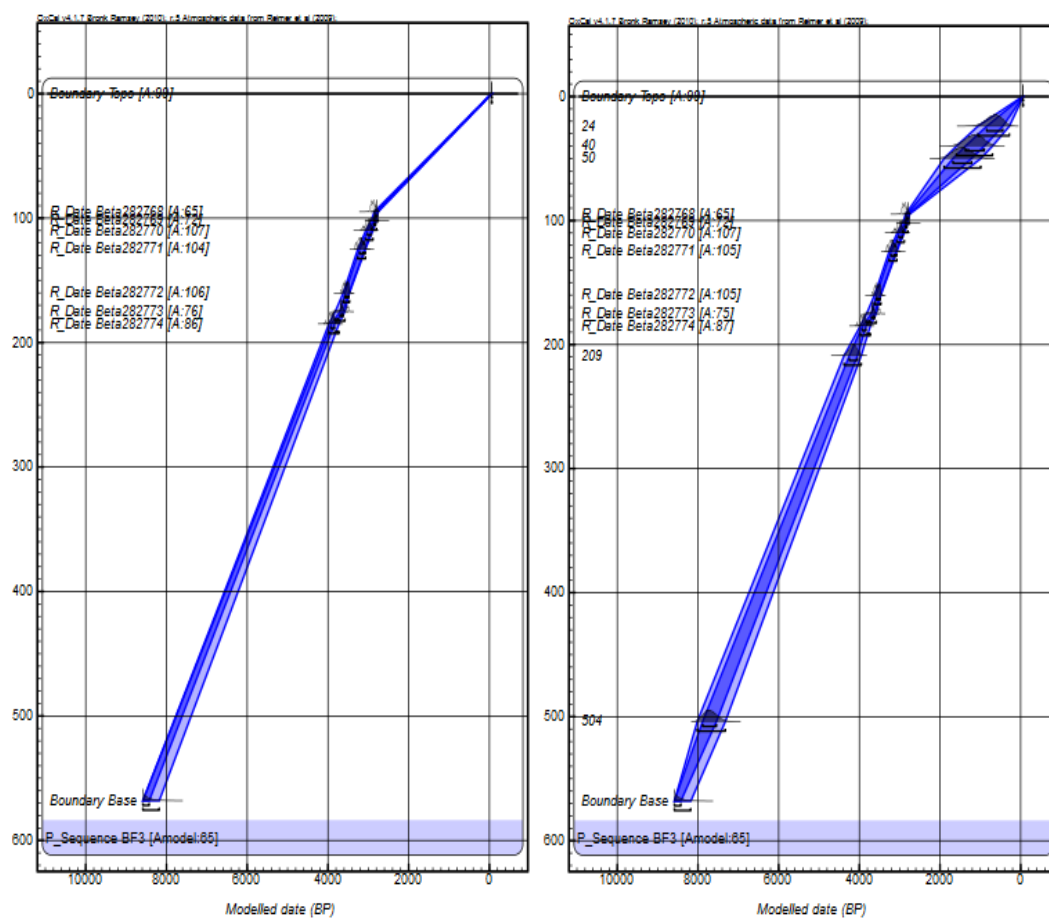


Figura 50 - Modelo de deposição. Intercalação dos eventos registados no modelo construído.

Tabela 16 – Intervalos de tempo estimados para os vários eventos.

Profundidade	Data Calibrada (cal BP)	
	1 σ	2 σ
24 cm	842 – 444	1063 – 282
40 cm	1370 – 903	1592 – 700
50 cm	1678 – 1219	1898 – 989
209 cm	4249 – 4047	4378 – 3954
504 cm	7884 – 7543	8018 – 7323

Tabela 17 - Taxas de sedimentação dos vários troços.

Troço (cm)	Taxa de Sedimentação (2 σ)
	cm/ano
0 – 95	0,033 – 0,034
95 – 568	0,077 – 0,097

Na composição fundamental dos primeiros 70 cm (representada na figura 44) pode-se verificar a grande faixa de areia que coincide com os picos já referidos e detectados nos gráficos da evolução dos teores de TOC e TN, e da evolução do $\delta^{13}\text{C}$. Dada a localização da sondagem, e uma vez que o valor de $\delta^{13}\text{C}$ indica origem marinha, poderíamos supor que o evento que provocou este registo teria sido o *tsunami* provocado pelo sismo de 1755 (195 cal BP). No entanto, a modelação efectuada coloca esse evento no intervalo 1549 – 745 cal BP, contrariando essa hipótese.

No que diz respeito ao evento registado na zona mais profunda da sondagem (504 cm e troço entre 562 e 568 cm), caracterizada por valores altos de $\delta^{13}\text{C}$, uma diminuição significativa de TOC e TN e valores altos de CaCO_3 , a modelação ancorou-o no intervalo 7997 – 7380 cal BP. Este intervalo de tempo coincide com o Período Óptimo Climático, período esse que se caracterizou por um aumento da temperatura média e consequente aumento do nível médio do mar. Esta mudança nas condições climáticas iria provocar, nas zonas estuarinas, um aumento da componente marinha, resultando nos efeitos registados nesta sondagem: diminuição do teor em C e N, aumento do teor em CaCO_3 e aumento dos valores de $\delta^{13}\text{C}$.

Efectuou-se a análise factorial aos resultados obtidos para esta sondagem, do mesmo modo que para as restantes. No entanto, neste caso, a análise estatística deparou-se com um problema. Não havendo dados suficientes da composição fundamental, estes não puderam ser incluídos na análise. Assim, os dados utilizados foram insuficientes, não tendo sido possível determinar factores diferenciadores dos respectivos *proxies*.

5.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O principal motivo que levou à escolha da localização das sondagens AlcMac 3 e CF 2 foi a existência, entre elas, de um estreitamento geomorfológico que poderia provocar diferenças na dinâmica sedimentar dos dois sítios. Além disso, a ocorrência de episódios de cheias com diferentes origens deveria, dependendo da sua duração e intensidade, ficar registados nos dois locais, facilitando a confirmação desses mesmos eventos. No entanto, para que estas comparações fossem feitas, seria importante perceber como se relacionam, geograficamente, as duas sondagens. Mas dado o panorama que as datações realizadas criaram, este exercício seria, obviamente, puramente teórico. A figura 51 representa as duas sondagens em função do nível médio do mar, tendo em conta a sua cota de boca de sondagem, bem como a profundidade que alcançaram.

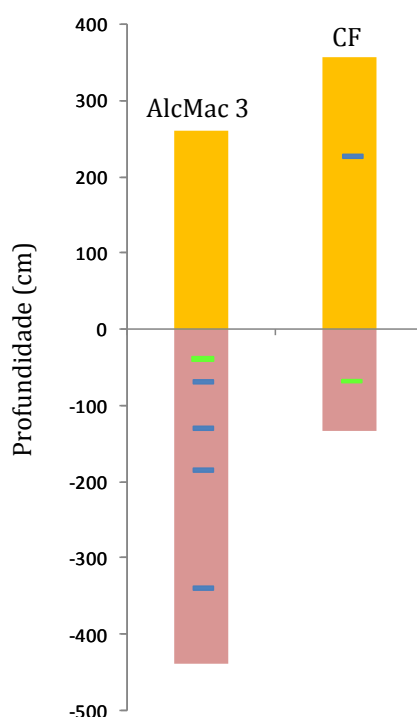


Figura 51 – Localização das sondagens AlcMac 3 e CF 2 em relação ao nível médio do mar.

Considerando a origem do eixo dos xx como o nível médio do mar actual, a sondagem AlcMac 3 atingiu uma cota de boca de sondagem de 261 cm e uma profundidade de 439 cm, perfazendo um total de 700 cm. A sondagem CF 2 tinha sua boca de sondagem à cota de 358 cm e atingiu a profundidade de 142 cm, para um total de 491 cm de sondagem. Na figura encontram-se marcados os principais eventos registados: os de possível origem terrestre

marcados a verde; os de possível origem marinha marcados a azul. Estando a sondagem AlcMac 3 localizada a montante da sondagem CF 2, os eventos de origem marinha que tiveram intensidade suficiente para nela ficarem registados terão, logicamente, de ter ficado registados na sondagem CF 2. De igual modo, estando a sondagem CF 2 localizada a jusante da sondagem AlcMac 3, qualquer evento de origem terrestre que aí tenha chegado, deverá estar registado na sondagem AlcMac 3. Apesar disso, há que ter em conta não só a localização relativa das duas sondagens, apresentada na figura 44, bem como na diferente dinâmica nos dois locais. Tomando como exemplo as datações efectuadas para ambos os sítios, podemos supor que os episódios de remobilização que estiveram na origem da desordem cronológica obtida para AlcMac 3 não afectaram muito CF 2, uma vez que apenas 1 data não coincidia com a sequência determinada. De igual modo, as condições geomorfológicas dos dois locais são significativamente diferentes, o que afectaria as suas taxas de sedimentação, podendo provocar desfasamentos entre as duas sondagens. Tendo estes factores em conta, poderíamos supor que o evento de origem terrestre registado na sondagem CF 2 ($\delta^{13}\text{C} = -27,89 \text{ ‰}$) seja o mesmo registado na sondagem AlcMac 3 ($\delta^{13}\text{C} = -25,32 \text{ ‰}$). No que diz respeito aos eventos com origem marinha registados em AlcMac 3, dada a sua profundidade, poderão não ter sido alcançados na amostragem de CF 2.

O perfil dos diferentes *proxies* estudados, em virtude destes serem de diferentes naturezas, podem apresentar alguns desvios. Este pormenor não deve ser visto como um erro de análise, mas antes como uma indicação de que ocorrem na coluna sedimentar processos de migração, fruto, por exemplo, de variações do nível freático ou da acção de microorganismos. A determinação da razão isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ tem como objecto de estudo a matéria orgânica presente nos sedimentos, muitas vezes sob a forma de ácidos húmicos, cuja susceptibilidade de serem afectados por fenómenos de infiltração ou lixiviação se encontra bem documentada.

A análise elementar e isotópica quantifica os teores elementares e a variação das razões isotópicas e é uma técnica cada vez mais usada, em vários campos científicos. Tal deve-se, entre outro motivos, ao facto de, apesar de se tratarem de dados quantitativos, poderem caracterizar qualitativamente os materiais analisados. A razão isotópica é considerada como uma assinatura química bastante fiável, sendo utilizada, por exemplo, na autenticação de vinhos, o que comprova a robustez deste *proxie*. A análise elementar também pode ser interpretada do ponto de vista qualitativo, mas com maiores cautelas. Os teores elementares estão sujeitos a um maior número de factores desestabilizadores como a

ocorrência de processos diagenéticos ou a variação das taxas de sedimentação (num ambiente exclusivamente terrestre, a variação da taxa de sedimentação iria provocar a variação do teor em carbono sem que tivesse havido alterações ambientais). Em relação aos processos diagenéticos, estes podem, como foi o caso, ter diferente extensão. Todas as sondagens apresentaram teores baixos de azoto, mas apenas em CF 2 isso foi impeditivo de se efectuar a sua quantificação. Além disso, não se verificaram alterações significativas nos teores de carbono orgânico medidos, em comparação com outros estudos, o que aponta para a ocorrência de processos diagenéticos selectivos. Este facto obriga a algum cuidado na avaliação e interpretação da razão C/N, tal como foi indicado ao longo deste trabalho.

6. CONCLUSÕES FINAIS

A análise elementar e isotópica de sedimentos provou ser, ao longo deste trabalho, uma ferramenta importante no estudo da dinâmica ambiental dos estuários estudados, quando conjugada com outras técnicas como a datação por radiocarbono e a sedimentologia.

A escolha do estuário do Rio Alcabrichel parecia, pelas suas características geomorfológicas, bastante prometedora para estudar a sua evolução, principalmente pela recolha de duas sondagens localizadas em duas zonas distintas do estuário. No entanto, no caso da sondagem AlcMac 3, foram identificados vários episódios que podem corresponder a eventos de remobilização, tanto de origem terrestre como marinha. A impossibilidade de construir uma sequência cronológica fiável para esta sondagem, fruto das datas obtidas para diversas amostras de diversas profundidades, impede que se possam ancorar esses eventos, bem como estimar os períodos que caracterizaram a evolução da influência fluvio-marinha deste local. Esta sondagem apresentou, também, uma lacuna de 40 cm. Este facto, mais do que ter criado uma zona sobre a qual não se conseguiu obter qualquer informação, provocou uma interrupção nos perfis obtidos para os diferentes indicadores o que, em estudos que têm como objectivo a identificação de tendências e de variações, é um factor bastante negativo.

Em relação à sondagem CF 2, foi possível observar, a partir dos resultados obtidos, que a mistura de ambientes neste estuário é bastante equilibrada e que ocorreram determinados eventos de maior energia que deixaram a sua marca no registo sedimentar. Além disso, esta sondagem caracterizou-se por apresentar teores muito baixos de azoto. Este dado reforça a ideia da existência, em tempos, de uma lagoa neste local, o que favoreceu a ocorrência de reacções de transformação de azoto orgânico (NO_3^-) em azoto inorgânico (NH_4^+). Esta é, aliás, uma característica comum a outros trabalhos de análise elementar e isotópica realizados em sedimentos estuarinos, uma vez que, por serem ambientes ricos em água, apresentam condições propícias à ocorrência de processos de desnitrificação.

Foi possível construir modelos de deposição sedimentar, com base na estatística *bayesiana*, a partir das datações efectuadas para as três sondagens. No caso da sondagem AlcMac 3, eliminaram-se à partida as datas que não estavam de acordo com o princípio da sobreposição, facto que limita ou introduz uma enorme incerteza para qualquer conclusão que se queira retirar do modelo construído. Ainda assim, calcularam-se algumas taxas de

sedimentação que variaram entre 0,024 cm/ano e 0,152 cm/ano. No que diz respeito à base da sondagem, o modelo colocou-a dentro do intervalo de tempo 9767 – 8303 cal BP (2σ). Em relação à sondagem CF 2, o conjunto de datas inicial permitiu a utilização de todas as ferramentas do *software* utilizado (OxCal versão 4.1), incluindo a identificação de *outliers*. O modelo permitiu estimar a idade da base da sondagem dentro do intervalo 4696 – 3993 cal BP (2σ), ao mesmo tempo que permitiu a ancoragem dos vários eventos registados na coluna sedimentar. Foi ainda possível determinar as taxas de sedimentação que se verificaram em diferentes períodos, tendo estas sido bastante semelhantes ao longo de toda a sondagem (média = 0,12 cm/ano).

No que diz respeito à sondagem BF 3, recolhida no estuário da Ribeira de Bensafrim, esta apresentou resultados igualmente interessantes, bem como algumas condicionantes. Desde logo, não foi possível recolher um troço com 233 cm de comprimento no momento da recolha, tendo sido apenas estudadas duas secções daí resultantes: entre os 0 cm e os 271 cm e entre os 504 cm e os 568 cm. Além disso, não foi possível obter informação sobre a composição fundamental de toda a sondagem, estando apenas disponíveis dados sobre os 60 cm superficiais. Por último, não foi possível realizar datações por radiocarbono de amostras desta sondagem, havendo disponíveis, porém, datas obtidas para uma sondagem contígua a esta (Lagos.Conv.), assumindo-se essas datações como a melhor aproximação possível ao perfil cronológico da sondagem BF 3. Em termos de resultados, estes apontam para uma tendência de diminuição da influência marinha ao longo do tempo, uma vez que a secção mais profunda apresentou valores de $\delta^{13}\text{C}$ tipicamente marinhos, e a evolução da secção menos profunda mostrou uma diminuição gradual deste parâmetro. No que diz respeito a eventos que tenham ficado marcados no registo sedimentar, há a registar um que, pelo valor de $\delta^{13}\text{C}$, teve origem marinha. Dada a profundidade a que se registou, poderia estar relacionado com o *tsunami* que ocorreu após o sismo de 1755.

A modelação estatística das datações disponíveis permitiu a construção de um modelo de deposição sedimentar. Os resultados obtidos, que apontam para que a base da sondagem remonte ao intervalo 8585 – 8248 cal BP (2σ), rejeitam a hipótese de que os eventos registados perto do topo da sondagem estejam relacionados com o *tsunami* de 1755. Já em relação ao evento perto da base da sondagem, este foi ancorado no intervalo entre 7997 – 7380 (2σ), caindo dentro do Ótimo Climático Holocénico. Esta possibilidade é concordante com os restantes dados, uma vez que se verificaram teores elevados de carbonatos, baixos de

TOC e TN e valores de $\delta^{13}\text{C}$ indicadores do aumento da componente marinha que a subida do nível médio do mar ocorrida durante esse período deveria ter provocado.

Era expectável que o *tsunami* de 1755, evento catastrófico que teve efeitos ao longo de toda a costa portuguesa, fosse um evento que pudesse ser identificado no registo sedimentar não só da sondagem BF 3, mas também da sondagem CF 2 uma vez que foram registados os seus efeitos na praia de Porto Novo, perto da foz do Rio Alcabrichel (Santos *et al.*, 2011). No entanto, e apesar de terem sido identificados eventos com grande probabilidade de terem origem marinha nos topos de ambas as sondagens, as modelações de deposição sedimentar construídas contrariam essa possibilidade.

A análise estatística efectuada aos resultados obtidos provou ser de alguma importância uma vez que permitiu identificar os conjuntos de indicadores que partilham factores de influência comuns e que esses factores são condicionantes em qualquer situação e não específicos de um determinado local. Assim, podemos concluir que existe um factor que influencia os teores de carbono orgânico e azoto total, possivelmente relacionado com as condições de conservação da matéria orgânica. Provou-se, também, que as percentagens de argila e de areia apresentam uma proporcionalidade inversa e se correlacionam com outro factor que, ao que tudo indica, poderá representar um parâmetro energético. Em relação ao $\delta^{13}\text{C}$, não se encontraram correlações com nenhum dos factores obtidos.

De um modo geral, foi possível verificar a flutuação temporal das influências fluvio-marinhas registadas nos dois estuários estudados, identificar as possíveis fontes de matéria orgânica, bem como a ocorrência de eventos extremos nas três sondagens estudadas, apesar dos constrangimentos já referidos que se devem à complexidade deste tipo de ambientes.

Dando seguimento ao trabalho multidisciplinar levado a cabo, seria de grande importância realizar um estudo paleoecológico (análise de populações de foraminíferos e ostracodos) das sondagens estudadas, acrescentando mais um indicador aos já utilizados.

Foi comprovada a enorme utilidade da construção de um bom enquadramento cronológico. Assim, seria de grande interesse obter mais datas para a sondagem AlcMac 3, para poder encontrar algum sentido cronológico no registo sedimentar; para a sondagem CF 2, para melhorar o modelo de deposição construído; e para a sondagem BF 3, para que o modelo de deposição seja construído com datas específicas daquela sondagem e não de uma sondagem próxima.

7. BIBLIOGRAFIA

ARAÚJO-GOMES, J. (2010). *Estuário da Ribeira de Bensafrim. Leitura geoarqueossismológica*. Tese de Mestrado em Geografia Física e Ordenamento do Território, Instituto de Geografia e Ordenamento do Território (IGOT/UL).

BURDLOFF, D.; ARAUJO, M.F.; JOUANNEAU, J.M.; MENDES, I.; SOARES, A.M.M.; DIAS, J.M.A. (2008). Sources of organic carbon in the Portuguese continental shelf sediments during the Holocene period. *Applied geochemistry*, 23, pp. 2857-2870.

Carta Geológica de Portugal, 1:50 000, Folha 30-A, Lourinhã, 1999.

Carta Geológica de Portugal, 1:50 000, Folha 30-C, Torres Vedras, 1955.

Carta Geológica de Portugal, 1: 50 000, Folha 52-A, Portimão, 1983.

CASTRO, D.F.; ROSSETTI, D.F.; PESSENDA, L.C.R. (2010). Facies, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ and C/N analyses in a late Quaternary compound estuarine fill, northern Brazil and relation to sea level. *Marine Geology*, 274, pp. 135-150.

DIAS, J.C.; LIMA, W.N. (2004). Comparação de métodos para a determinação de matéria orgânica em amostras ambientais. *Revista científica da UFPA*, Vol. 4, 16p.

EMERY, K.O.; WIGLEY, R.L.; BARTLOTT, A.S.; RUBIN, M.; BARGHOORN, E.S. (1967). Fresh water peat on the continental shelf. *Science*, 158, pp. 130– 137.

HOEFS, J. (1997). *Stable Isotope Geochemistry*, Springer-Verlag, 244p.

KENNEDY, P.; KENNEDY, H.; PAPADIMITRIOU, S. (2005). The effect of acidification on the determination of organic carbon, total nitrogen and their stable isotopic composition in algae and marine sediment. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 19, pp. 1063-1068.

LAMB, A.L.; WILSON, G.P.; LENG, M.J. (2006). A review of coastal paleoclimatic and relative sea-level reconstructions using $\delta^{13}\text{C}$ and C/N ratios in organic material. *Earth-Science Reviews*, 75, pp. 29-57.

MAHIQUES, M.M; SOUSA, S.H.M.; BURONE, L.; NAGAI, R.H.; SILVEIRA, I.C.A.; FIGUEIRA, R.C.L.; SOUTELINO, R.G.; PONSONI, L.; KLEIN, D.A. (2011). Radiocarbon geochronology of the sediments of the São Paulo Bight (southern Brazilian upper margin). *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 83(3), pp. 817-834.

MEYERS, P.A. (1994). Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*, 114, pp. 289-302.

MEYERS, P.A., TERANES, J.L. (2001). Sediment organic matter, em *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments. Volume 2: Physical and Geochemical Methods* (eds W. M. Last & J. P. Smol), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht - Holanda.

Plano de Bacia Hidrográfica das Ribeiras do Algarve, Direcção Regional do Ambiente do Algarve, 2000.

Plano de Bacia Hidrográfica das Ribeiras do Oeste, Direcção Regional do Ambiente e Ordenamento do Território de Lisboa e Vale do Tejo, 2001.

PERDUE, E.M.; KOPRIVNJAK, J.F. (2007). Using the C/N ratio to estimate terrigenous inputs of organic matter to aquatic environments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 73, pp. 65 – 72.

RAMOS-PEREIRA, A.; RAMOS, C.; TRINDADE, J.; ARAÚJO-GOMES, J.; ROCHA, J.; GRANJA, H.; GONÇALVES, L.; SOARES, A.M.; MARTINS, J.M. (2011). FMI5000: Um projecto sobre mudanças ambientais. *Finisterra*, XLVI, 91, pp. 99-106.

REIMER, P.J.; BAILLIE, M.G.L.; BARD, E.; BAYLISS, A.; BECK, J.W.; BLACKWELL, P.G.; BRONK RAMSEY, C.; BUCK, C.E.; BURR, G.S.; EDWARDS, R.L.; FRIEDRICH, M.; GROOTES, P.M.; GUILDERS, T.P.; HAJDAS, I.; HEATON, T.J.; HOGG, A.G.; HUGHEN, K.A.; KAISER, K. F.; KROMER, B.; McCORMAC, G.; MANNING, S.; REIMER, R.W.; RICHARDS, D.A.; SOUTON, J.R.; TALAMO, S.; TURNEY, C.S.M.; VAN DER PLICHT, J.; WEYHENMEYER, C. E. (2009). IntCal09 and Marine09 Radiocarbon Age Calibration Curves, 0-50,000 Years cal BP. *Radiocarbon*, 51(4), pp. 1111-1150.

RYBA, S.; BURGESS, R.M. (2002). Effects of sample preparation on the measurement of organic carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur, and oxygen concentrations in marine sediments. *Chemosphere*, 48, pp. 139-147.

SANTOS, A.; ZEZE, J.L.; AGOSTINHO, R. (2011). O tsunami de 1755 e a avaliação da perigosidade em Portugal continental. *VIII Congresso da Geografia Portuguesa, Repensar a Geografia para Novos Desafios, Comunicações, APG, Lisboa*, 6 p.

SCHUBERT, C.J.; NIELSEN, B. (2000). Effects of decarbonation treatments on $\delta^{13}\text{C}$ values in marine sediments. *Marine Chemistry*, 72, pp. 55-59.

SCHULZ, D.J.; CALDER, J.A. (1976). Organic carbon $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ variations in estuarine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40, pp. 381-385.

STUIVER, M.; REIMER, P.J. (1993). Extended ^{14}C Data Base and Revised CALIB 3.0 ^{14}C Age Calibration. *Radiocarbon*, 35(1), pp. 215-230.

SULZMAN, E.W. (2008). Stable Isotope Chemistry and Measurement: A Primer, em *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*, Second Edition (eds R. Michener and K. Lajtha), Blackwell Publishing Ltd, Oxford, Reino Unido.

TRINDADE, J. (2001). *Evolução geomorfológica do sector terminal da bacia do rio Alcabrichel*. Tese de Mestrado em Geografia Física e Ambiente, Faculdade de Letras da Universidade de Lisboa, 117p.

WAPLES, D.W. (1985). Organic and inorganic nitrogen in sediments from Leg 80, Deep Sea Drilling Project. Texas A & M University, Ocean Drilling Program, College Station, TX, United States, em de Graciansky, P.C.; Poag, C.W.; Cunningham, R.; Loubere, P.; Masson, D.G.; Mazzullo, J.M.; Montadert, L.; Mueller, C.; Otsuka, K.; Reynolds, L.A.; Sigal, J.; Snyder, S.W.; Townsend, H.A.; Vaos, S.P.; Waples, D.; Bailey, M.G.; (editor), *Initial reports of the Deep Sea Drilling Project covering Leg 80 of the cruises of the drilling vessel Glomar Challenger, Brest, France, to Southampton, United Kingdom, June-July, 80*, Part 2, pp. 993-997.

ANEXO A

```
Plot()
{
  P_Sequence("ALCMAC3", 0.3)
  {
    Boundary("Base")
    {
      z=699;
    };
    R_Date("Beta313439", 5910, 30)
    {
      z=524;
    };
    R_Date("Beta306109", 4350, 40)
    {
      z=437;
    };
    R_Date("Beta313438", 3060, 30)
    {
      z=323;
    };
    R_Date("Beta306108", 1910, 30)
    {
      z=287;
    };
    Boundary("Topo")
    {
      z=0;
      C_Date("Topo", 2010, 3);
    };
  };
};
```

Figura 1 – Exemplo de algoritmo de modelo de deposição *P_Sequence*.

Name		Unmodelled (BP)						Modelled (BP)						Indices A _{model} =75.1 A _{overall} =75.3				Select	Page break
Show all Show structure		from	to	%	from	to	%	from	to	%	from	to	%	A _{comb}	A	L	P	C	All Visible
C_Date Topo		-56	-62	68.2	-53	-65	95.4												<input checked="" type="checkbox"/> 9
▲ Boundary Topo		-56	-62	68.2	-53	-65	95.4	-57	-63	68.2	-54	-66	95.4		99			99.9	<input checked="" type="checkbox"/> 8
R_Date Beta306108		1883	1824	68.2	1929	1740	95.5	1930	1860	68.2	1988	1830	95.4		64.4			99.7	<input checked="" type="checkbox"/> 7
R_Date Beta313438		3340	3250	68.2	3362	3210	95.4	3305	3214	68.2	3356	3161	95.4		87.4			99.7	<input checked="" type="checkbox"/> 6
R_Date Beta306109		4961	4859	68.2	5039	4843	95.4	5027	4865	68.2	5041	4848	95.4		93.5			99.6	<input checked="" type="checkbox"/> 5
R_Date Beta313439		6775	6676	68.2	6794	6663	95.4	6743	6673	68.2	6786	6662	95.4		101.6			99.7	<input checked="" type="checkbox"/> 4
Boundary Base								9329	8592	68.2	9767	8303	95.4					97.7	<input checked="" type="checkbox"/> 3
▲ P_Sequence ALCMAC3																			<input checked="" type="checkbox"/> 2

Figura 2 – Tabela de resultados do modelo válido para a sondagem AlcMac 3.

```
Plot()
{
  P_Sequence("ALCMAC3", 0.3)
  {
    Boundary("Base")
    {
      z=699;
    };
    R_Date("Beta313439", 5910, 30)
    {
      z=524;
    };
    R_Date("Beta306109", 4350, 40)
    {
      z=437;
    };
    R_Date("Beta313438", 3060, 30)
    {
      z=323;
    };
    R_Date("Beta306108", 1910, 30)
    {
      z=287;
    };
    Boundary("Topo")
    {
      z=0;
      C_Date("Topo", 2010, 3);
    };
  };
  DR1=(Topo-Beta306108)/287;
  DR5=(Beta306108-Beta313438)/36;
  DR2=(Beta313438-Beta306109)/114;
  DR3=(Beta306109-Beta313439)/87;
  DR4=(Beta313439-Base)/175;
};
```

Figura 3 – Exemplo do algoritmo do modelo de cálculo de taxas de sedimentação.

Name	Unmodelled (BP)						Modelled (BP)						Indices A _{overall} =100				Select	Page break
Show all Show structure	from	to	%	from	to	%	from	to	%	from	to	%	A _{comb}	A	L	P	C	All Visible
	Warning! Poor agreement - A= 0.0%(A'c= 60.0%)																	
C_Date topo	-58	-62	68.2	-56	-64	95.4												<input checked="" type="checkbox"/> 9
▲ Boundary Topo	-58	-62	68.2	-56	-64	95.4											100	<input checked="" type="checkbox"/> 8
R_Date Beta322977	665	565	68.2	673	558	95.4											100	<input checked="" type="checkbox"/> 7
R_Date Beta322978	312	153	68.2	429	-4	95.3											100	<input checked="" type="checkbox"/> 6
R_Date Beta322979	1818	1735	68.2	1865	1708	95.4											100	<input checked="" type="checkbox"/> 5
R_Date Beta322980	2000	1927	68.2	2057	1891	95.4											100	<input checked="" type="checkbox"/> 4
Boundary Base																	100	<input checked="" type="checkbox"/> 3
▲ P_Sequence CF2																		<input checked="" type="checkbox"/> 2
Warning! Cannot resolve order Warning! Cannot determine value - Boundary Base [3]=-879.905 Warning! Cannot determine value - R_Date Beta322980 [4]=70.8002 Warning! Cannot determine value - R_Date Beta322979 [5]=404.153 Warning! Cannot determine value - R_Date Beta322978 [6]=1437.35 Warning! Cannot determine value - R_Date Beta322977 [7]=1439.92 Warning! Cannot determine value - Boundary Topo [8]=2012.82																		

Figura 4 – Tabela de resultados do modelo inválido para a sondagem CF 2.

```
Plot()
{
  Outlier_Model("General",T(5),U(0,4),"t");
  Sequence()
  {
    Boundary("");
    Sequence("")
    {
      R_Date(2020, 30)
      {
        Outlier(0.25);
      };
      R_Date(1840, 30)
      {
        Outlier(0.25);
      };
      R_Date(250, 30)
      {
        Outlier(0.25);
      };
      R_Date(660, 30)
      {
        Outlier(0.25);
      };
    };
    Boundary("");
  };
};
```

Figura 5 – Exemplo de algoritmo do modelo de determinação de *outliers*.

Name	Unmodelled (BP)						Modelled (BP)						Indices					Select	Page break
Show all Show structure	from	to	%	from	to	%	from	to	%	from	to	%	A _{comb}	A	L	P	C	All Visible	
Boundary							651	-1298	68.2	654	-1299	95.4					99.1	<input checked="" type="checkbox"/> 10	<input type="checkbox"/>
R_Date(660,30)	665	565	68.2	673	558	95.4	679	213	68.2	1643	-597	95.4		89.2	62.7	99.7		<input checked="" type="checkbox"/> 9	<input type="checkbox"/>
R_Date(250,30)	312	153	68.2	429	-4	95.3	1163	152	68.2	1771	-1	95.5		55.2	22	97.5		<input checked="" type="checkbox"/> 8	<input type="checkbox"/>
Warning! Poor agreement - A= 55.2%(A'c= 60.0%)																			
R_Date(1840,30)	1818	1735	68.2	1865	1708	95.4	1820	1727	68.2	1947	1467	95.4		109.6	87.4	100		<input checked="" type="checkbox"/> 7	<input type="checkbox"/>
R_Date(2020,30)	2000	1927	68.2	2057	1891	95.4	2001	1904	68.2	2159	1775	95.4		111	88.5	100		<input checked="" type="checkbox"/> 6	<input type="checkbox"/>
▲ Sequence																		<input checked="" type="checkbox"/> 5	<input type="checkbox"/>
Boundary							4113	1932	68.2	4118	1920	95.4					99.5	<input checked="" type="checkbox"/> 4	<input type="checkbox"/>
▲ Sequence																		<input checked="" type="checkbox"/> 3	<input type="checkbox"/>
U(0,4)	0.02	3.98	68.2	0.02	3.98	95.4	2.384	3.264	68.2	2.08	3.784	95.4		100			98.8	<input checked="" type="checkbox"/> 2	<input type="checkbox"/>
T(5)	-1.105	1.105	68.2	-2.65	2.65	95.4											95.8	<input checked="" type="checkbox"/> 12	<input type="checkbox"/>
▲ Outlier_Model General							-477	1008	68.2	-865	1495	95.4					96.8	<input checked="" type="checkbox"/> 11	<input type="checkbox"/>

Figura 6 – Tabela de resultados do modelo de determinação de *outliers* da sondagem CF 2.

Name		Unmodelled (BP)						Modelled (BP)						Indices A _{model} =93.6 A _{overall} =94.2				Select	Page break	
Show all																		All		
Show structure		from	to	%	from	to	%	from	to	%	from	to	%	A _{comb}	A	L	P	C	Visible	
C_Date topo		-58	-62	68.2	-56	-64	95.4												<input checked="" type="checkbox"/> 8	<input type="checkbox"/>
▲ Boundary Topo		-58	-62	68.2	-56	-64	95.4	-58	-62	68.2	-56	-64	95.4		97.8			99.9	<input checked="" type="checkbox"/> 7	<input type="checkbox"/>
R_Date Beta322977		665	565	68.2	673	558	95.4	670	640	68.2	678	564	95.4		99.1			99.6	<input checked="" type="checkbox"/> 6	<input type="checkbox"/>
R_Date Beta322979		1818	1735	68.2	1865	1708	95.4	1765	1710	68.2	1811	1631	95.4		91.9			99.7	<input checked="" type="checkbox"/> 5	<input type="checkbox"/>
R_Date Beta322980		2000	1927	68.2	2057	1891	95.4	2036	1943	68.2	2062	1903	95.4		99.8			99.6	<input checked="" type="checkbox"/> 4	<input type="checkbox"/>
Boundary Base								4696	4305	68.2	4696	4001	95.4					97.3	<input checked="" type="checkbox"/> 3	<input type="checkbox"/>
▲ P_Sequence CF2																			<input checked="" type="checkbox"/> 2	<input type="checkbox"/>

Figura 7 – Tabela de resultados do modelo válido para a sondagem para a sondagem CF 2.

```

Plot ()
{
  P_Sequence ("CF2", 0.5)
  {
    Boundary ("Base")
    {
      z=491;
    };
    Date ("427")
    {
      z=427;
    };
    R_Date ("Beta322980", 2020, 30)
    {
      z=218;
    };
    R_Date ("Beta322979", 1840, 30)
    {
      z=184;
    };
    Date ("130")
    {
      z=130;
    };
    Date ("110")
    {
      z=110;
    };
    R_Date ("Beta322977", 660, 30)
    {
      z=89;
    };
    Boundary ("Topo")
    {
      z=0;
      C_Date ("topo", 2011, 2);
    };
  };
};

```

Figura 8– Exemplo de algoritmo do modelo de intercalação de eventos.

Name	Unmodelled (BP)						Modelled (BP)						Indices				Select	Page break
Show all Show structure													A _{model} =93.8 A _{overall} =94.4				All Visible	
	from	to	%	from	to	%	from	to	%	from	to	%	A _{comb}	A	L	P	C	
C_Date topo	-58	-62	68.2	-56	-64	95.4											<input checked="" type="checkbox"/>	11
▲ Boundary Topo	-58	-62	68.2	-56	-64	95.4	-58	-63	68.2	-56	-65	95.4	98.1	99.8			<input checked="" type="checkbox"/>	10
R_Date Beta322977	665	565	68.2	673	558	95.4	670	640	68.2	678	564	95.4		99.3			<input checked="" type="checkbox"/>	9
110							949	810	68.2	1027	750	95.4					<input checked="" type="checkbox"/>	8
130							1195	1032	68.2	1279	956	95.4					<input checked="" type="checkbox"/>	7
R_Date Beta322979	1818	1735	68.2	1865	1708	95.4	1765	1710	68.2	1813	1632	95.4		91.6			<input checked="" type="checkbox"/>	6
R_Date Beta322980	2000	1927	68.2	2057	1891	95.4	2036	1944	68.2	2093	1902	95.4		99.9			<input checked="" type="checkbox"/>	5
427							4049	3680	68.2	4157	3454	95.4					<input checked="" type="checkbox"/>	4
Boundary Base							4693	4293	68.2	4696	3993	95.4					<input checked="" type="checkbox"/>	3
▲ P_Sequence CF2																	<input checked="" type="checkbox"/>	2

Figura 9 – Tabela de resultados do modelo de intercalação de eventos para a sondagem CF 2.

Name	Unmodelled (BP)						Modelled (BP)						Indices				Select	Page break
Show all Show structure													A _{model} =65 A _{overall} =69.4				All Visible	
	from	to	%	from	to	%	from	to	%	from	to	%	A _{comb}	A	L	P	C	
C_Date topo	-54	-62	68.2	-50	-66	95.4											<input checked="" type="checkbox"/>	12
▲ Boundary Topo	-54	-62	68.2	-50	-66	95.4	-54	-62	68.2	-50	-66	95.4	99.4	99.4			<input checked="" type="checkbox"/>	11
R_Date Beta282768	2946	2809	68.2	2968	2778	95.4	2819	2779	68.2	2855	2758	95.4	64.7	99.5			<input checked="" type="checkbox"/>	10
R_Date Beta282769	2845	2761	68.2	2869	2749	95.4	2868	2820	68.2	2925	2796	95.4	71.9	99.5			<input checked="" type="checkbox"/>	9
R_Date Beta282770	3075	2950	68.2	3158	2879	95.4	3016	2929	68.2	3063	2885	95.4	107.1	99.2			<input checked="" type="checkbox"/>	8
R_Date Beta282771	3316	3082	68.3	3335	3072	95.4	3215	3082	68.3	3261	3071	95.4	104.4	98.9			<input checked="" type="checkbox"/>	7
R_Date Beta282772	3615	3483	68.2	3683	3464	95.4	3577	3481	68.2	3621	3465	95.4	105.5	99			<input checked="" type="checkbox"/>	6
R_Date Beta282773	3684	3558	68.2	3692	3480	95.4	3696	3619	68.2	3819	3580	95.4	75.5	98.2			<input checked="" type="checkbox"/>	5
R_Date Beta282774	3975	3870	68.2	4080	3830	95.4	3921	3835	68.2	3975	3726	95.4	86.4	98.2			<input checked="" type="checkbox"/>	4
Boundary Base							8585	8427	68.2	8585	8178	95.4					<input checked="" type="checkbox"/>	3
▲ P_Sequence BF3																	<input checked="" type="checkbox"/>	2

Figura 10 – Tabela de resultados do modelo válido para a sondagem para a sondagem BF 3.

Name	Unmodelled (BP)						Modelled (BP)						Indices				Select	Page break
Show all Show structure													A _{model} =64.7 A _{overall} =69.2				All Visible	
	from	to	%	from	to	%	from	to	%	from	to	%	A _{comb}	A	L	P	C	
► DR3	30.1526	31.5895	68.2	29.8421	31.8842	95.4	29.8421	30.2895	68.2	29.6368	30.7053	95.4					<input checked="" type="checkbox"/>	18
C_Date topo	-54	-62	68.2	-50	-66	95.4											<input checked="" type="checkbox"/>	17
▲ Boundary Topo	-54	-62	68.2	-50	-66	95.4	-54	-62	68.2	-50	-66	95.4	99.2	99.9			<input checked="" type="checkbox"/>	16
24							842	447	68.2	1077	290	95.4					<input checked="" type="checkbox"/>	15
40							1369	905	68.2	1602	705	95.4					<input checked="" type="checkbox"/>	14
50							1675	1215	68.2	1896	993	95.4					<input checked="" type="checkbox"/>	13
R_Date Beta282768	2946	2809	68.2	2968	2778	95.4	2819	2778	68.2	2856	2759	95.4	64.6	99.7			<input checked="" type="checkbox"/>	12
R_Date Beta282769	2845	2761	68.2	2869	2749	95.4	2868	2820	68.2	2925	2796	95.4	71.5	99.7			<input checked="" type="checkbox"/>	11
R_Date Beta282770	3075	2950	68.2	3158	2879	95.4	3016	2930	68.2	3063	2885	95.4	107.2	99.6			<input checked="" type="checkbox"/>	10
R_Date Beta282771	3316	3082	68.3	3335	3072	95.4	3215	3083	68.2	3261	3071	95.4	104.5	99.5			<input checked="" type="checkbox"/>	9
R_Date Beta282772	3615	3483	68.2	3683	3464	95.4	3576	3481	68.2	3620	3464	95.4	105.3	99.5			<input checked="" type="checkbox"/>	8
R_Date Beta282773	3684	3558	68.2	3692	3480	95.4	3697	3618	68.2	3818	3580	95.5	75.5	99.3			<input checked="" type="checkbox"/>	7
R_Date Beta282774	3975	3870	68.2	4080	3830	95.4	3923	3835	68.2	3975	3727	95.4	86.6	99.5			<input checked="" type="checkbox"/>	6
209							4251	4047	68.2	4375	3956	95.4					<input checked="" type="checkbox"/>	5
504							7888	7540	68.2	8017	7316	95.4					<input checked="" type="checkbox"/>	4
Boundary Base							8585	8424	68.2	8585	8176	95.4					<input checked="" type="checkbox"/>	3
▲ P_Sequence BF3																	<input checked="" type="checkbox"/>	2

Figura 11 – Tabela de resultados do modelo de intercalação de eventos para a sondagem BF 3.

ANEXO B

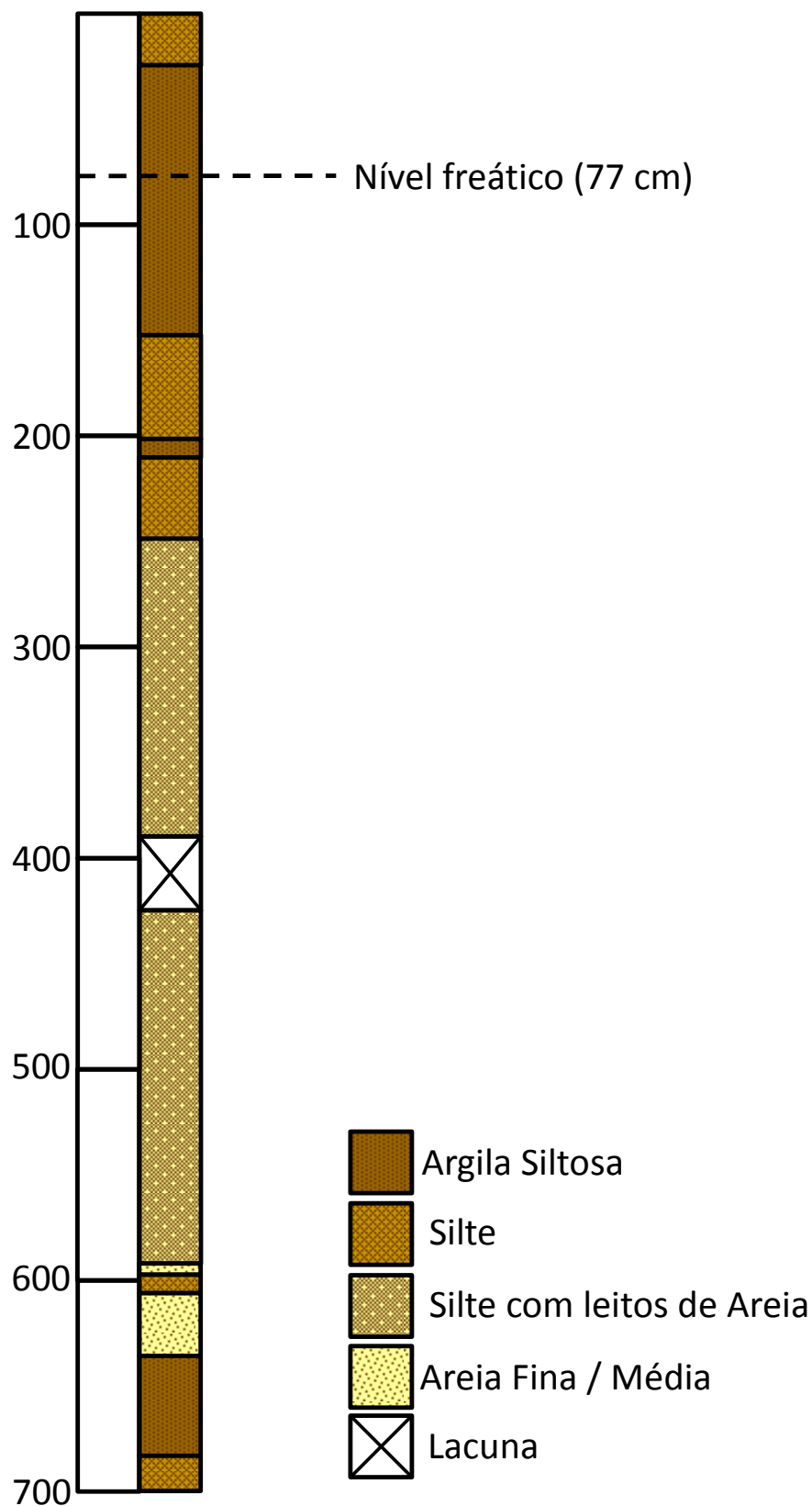


Figura 1 – Log simplificado da sondagem AlcMac 3.

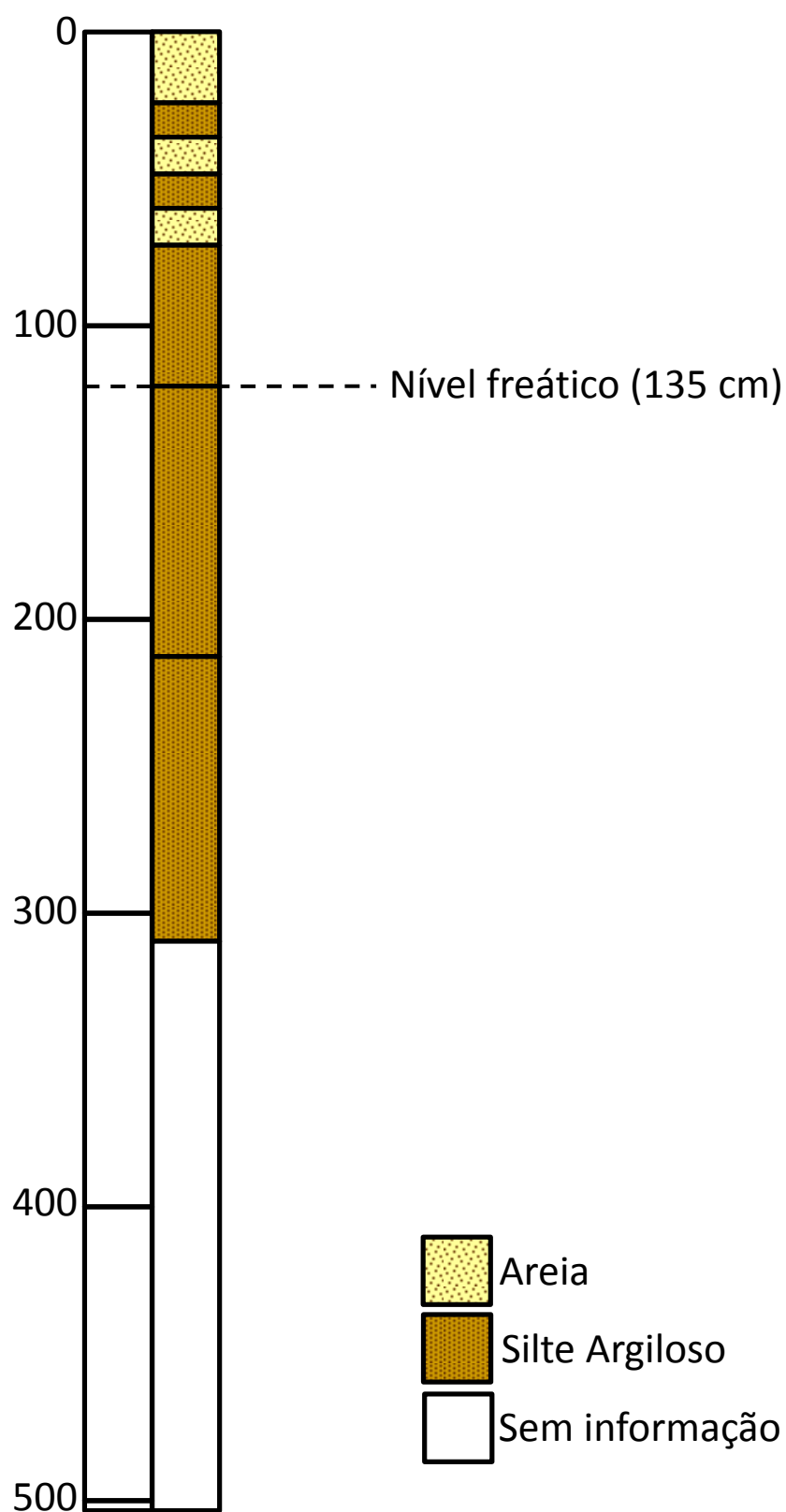


Figura 2 – Log simplificado da sondagem CF 2.

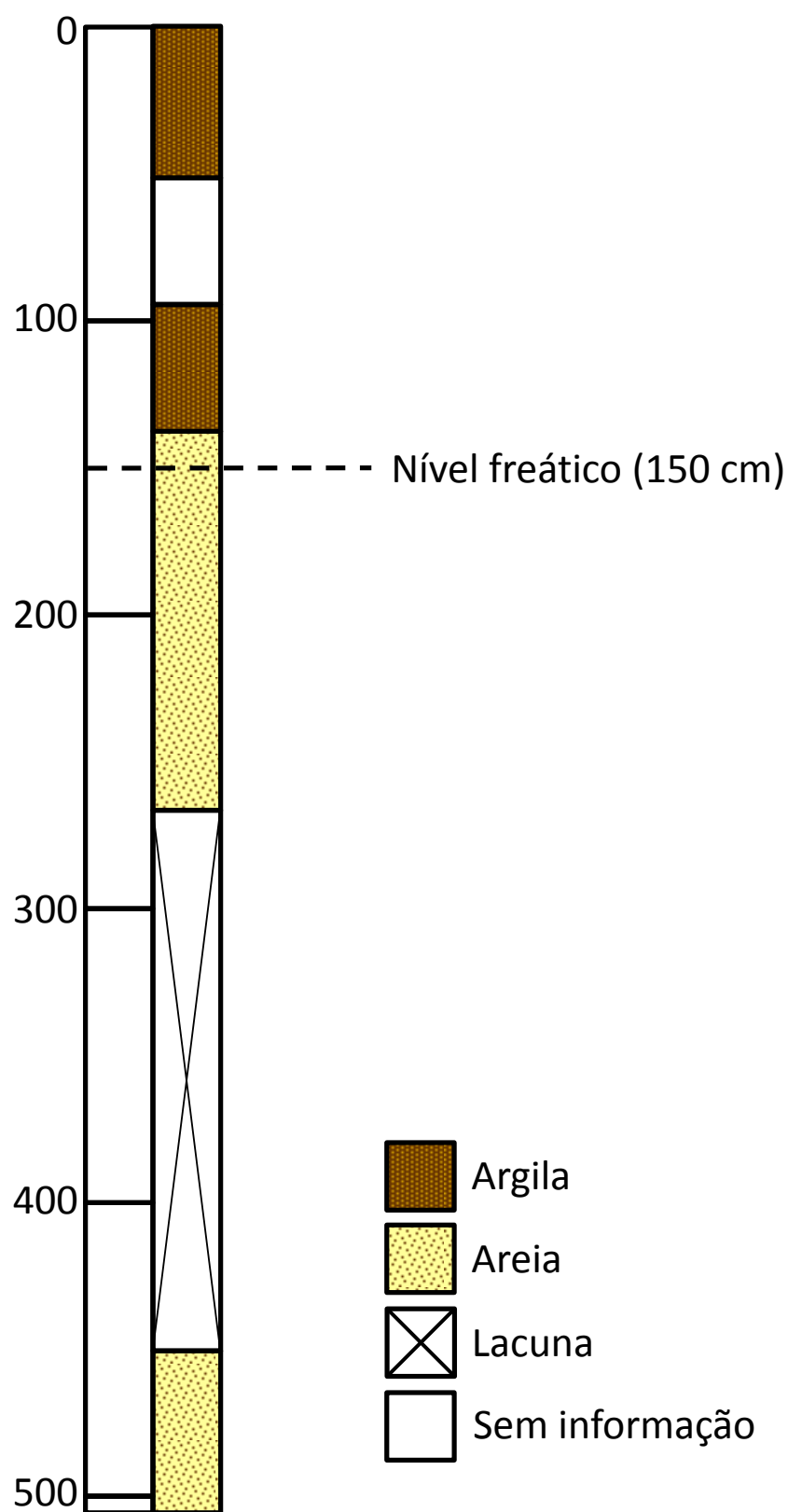


Figura 3 – Log simplificado da sondagem BF 3.